

München. 1960

**Über Darstellung und Eigenschaften von
N-Alkyl-borazanen**

Hasso Beyer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Darstellung und Eigenschaften von N-Alkyl-borazanen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hasso Beyer

Neustadt/O/S.

1960



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. September 1958 bis 30. April 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für seine wohlwollende Förderung und Unterstützung der Arbeit herzlich danken.

An dieser Stelle sei auch Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Genehmigung zur Durchführung der Dipolmessungen gedankt.

Für die anregenden Diskussionen, das stete Interesse an dieser Arbeit und die Einführung in das bearbeitete Gebiet schulde ich Herrn Dr. H. Nöth herzlichen Dank.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Aufgabenstellung und Einführung	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
I. <u>Darstellung der N-Alkyl-borazane</u>	3
1. Darstellungsverfahren	3
2. Darstellung von N-Monoalkyl-borazanen, $\text{RH}_2\text{N}-\text{BH}_3$	5
3. Darstellung von N-Dialkyl-borazanen, $\text{R}_2\text{HN}-\text{BH}_3$	6
a. Darstellung von N-Dimethyl-borazan	6
b. Darstellung von N-Diäthyl-, N-Dipropyl- und N-Dibutyl-borazanen	7
c. Darstellung von N-Di- <i>t</i> -butyl-borazan	7
4. Darstellung von N-Trialkyl-borazanen	7
5. Darstellung von N-Dimethyl-cyclohexyl-borazan und N- β -Phenyläthyl-borazan	7
II. <u>Eigenschaften der N-Alkyl-borazane</u>	8
1. Physikalische Eigenschaften	8
a. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Zersetzungspunkte	8
b. Molekulargewichte der Borazane	11
c. Dipolmomente der Borazane	13
α . Allgemeines zur Messmethode	13
β . Ergebnis der Dipolmessungen	15
d. Diskussion der Assoziationserscheinung der N-Alkyl- borazane in unpolaren Lösungsmitteln	18
e. Infrarot-Spektren der Borazane	19
2. Chemische Eigenschaften der Borazane	26
a. Hydrolyse der Borazane	26
b. Reduktion funktioneller organischer Gruppen durch Borazane	27
α . Reduktion von Carbonylfunktionen	28
β . Reduktion von <i>p</i> -Chinon mit Alkyl-borazanen	29
γ . Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Alkyl- borazanen	30
c. Reduktion einiger Übergangsmetallchloride durch N-Alkyl-borazane	34
α . Reduktionen mit N-Trimethyl-borazan	35
β . Reduktionen mit N-Dimethyl- und N-Monomethyl- borazan	36

III. <u>Darstellung und Eigenschaften der B-Monohalogen-borazane</u> ..	37
1. Darstellung der B-Monohalogen-borazane	37
a. Umsetzung mit Halogenwasserstoffen	37
b. Umsetzung mit Halogenen	39
c. Umsetzung mit Borhalogeniden	40
2. Eigenschaften der B-Monohalogen-borazane	42
a. Physikalische Eigenschaften	42
α . Schmelzpunkte	42
β . Löslichkeit	44
γ . Molekulargewichte	44
δ . Dipolmessungen	44
ϵ . IR-Spektren	45
b. Chemische Eigenschaften	46
α . Hydrolyse	46
β . Reaktion mit Aminen	50
IV. <u>Die Borazylammoniumsalze</u>	50
1. Darstellung der Borazylammoniumsalze	51
a. Darstellung aus Borazylhalogeniden und Aminen	51
b. Darstellung aus Monochlorboran und Aminen	52
c. Darstellung aus Borazan und Ammoniumsalzen	54
d. Darstellung aus Borazenen und Ammoniumsalzen	55
e. Darstellung mittels Benzoylchlorid	56
2. Eigenschaften der Borazylammoniumsalze	56
a. Physikalische Eigenschaften	56
α . Schmelzpunkte	56
β . Löslichkeiten	57
γ . IR-Spektren	58
b. Chemische Eigenschaften	61
α . Hydrolyse	61
β . Komplexsalzbildung	61
γ . Umsetzung mit Lithiumboranat	62
δ . Umsetzung mit Thallium(I)-sulfat	63
V. <u>Darstellung und Eigenschaften der N-Alkyl-borazene</u>	64
1. Darstellung	64
2. Physikalische Eigenschaften	65
a. Schmelzpunkte	65
b. Löslichkeit	66
c. Molekulargewichte	66
d. IR-Spektren	67

	Seite
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	71
I. <u>Ausgangssubstanzen</u>	71
1. N-Alkylaminhydrochloride	71
2. Monochlorboran	71
3. Metallhalogenide	72
II. <u>Darstellung der N-Alkyl-borazane</u>	72
1. Darstellung der N-Monoalkyl-borazane	72
2. Darstellung der N-Dialkyl-borazane	73
<u>Versuch 1:</u> Umsetzung von Dimethylaminhydrochlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Dimethyl-borazan	73
<u>Versuch 2:</u> Umsetzung von Diäthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Diäthyl-borazan	73
<u>Versuch 3:</u> Umsetzung von Di-n-propylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-n-propyl-borazan	74
<u>Versuch 4:</u> Umsetzung von Di-i-propylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-i-propyl-borazan	75
<u>Versuch 5:</u> Umsetzung von Di-n-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-n-butyl-borazan	76
<u>Versuch 6:</u> Umsetzung von Di-i-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-i-butyl-borazan	76
<u>Versuch 7:</u> Umsetzung von Di-t-butylamin mit Diboran in Äther zu N-Di-t-butyl-borazan	77
3. Darstellung der N-Trialkyl-borazane	78
<u>Versuch 8:</u> Umsetzung von Trimethylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Trimethyl-borazan	78
<u>Versuch 9:</u> Umsetzung von Triäthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Triäthyl-borazan	79
<u>Versuch 10:</u> Umsetzung von Pyridiniumchlorid mit Lithiumboranat zu N-Cyclopentatrien-borazan	80
4. Darstellung weiterer Borazane	80
<u>Versuch 11:</u> Umsetzung von N-Dimethylcyclohexylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Dimethyl(cyclohexyl)-borazan	80

<u>Versuch 12:</u> Umsetzung von N- β -Phenyläthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N- β -Phenyläthyl-borazan	81
III. <u>Molekulargewichtsbestimmungen</u>	82
1. Allgemeines	82
2. Durchführung und Ergebnisse	82
a. Molgewicht des Borazans in destilliertem Wasser	82
b. Molgewicht von N-Dimethyl-borazan in Benzol	83
c. Molgewicht von N-Diäthyl-borazan in Benzol	83
d. Molgewicht von N-Di-n-propyl-borazan in Benzol	84
e. Molgewicht von N-Dimethyl-borazan in Wasser	84
f. Molgewicht von N-Dimethyl-borazan in Dioxan	84
g. Molgewicht von N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan in Benzol	85
h. Molgewicht von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan in Benzol	85
IV. <u>Dipolmessungen an N-Alkyl-borazanen und B-Monochlor-borazanen</u>	86
1. Allgemeine Versuchsbeschreibung	86
a. Durchführung	86
b. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten	86
c. Reinigung der Eichflüssigkeiten	86
d. Bestimmung der Dichte	87
e. Bestimmung des Brechungsindex	87
2. Messergebnisse	87
a. N-Monomethyl-borazan	88
b. N-Mono-n-propyl-borazan	88
c. N-Mono-t-butyl-borazan	88
d. N-Dimethyl-borazan	88
e. N-Di-n-propyl-borazan	88
f. N-Trimethyl-borazan	89
g. N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan	89
h. N-Trimethyl-B-monochlor-borazan	89
V. <u>Darstellung von B-p-Hydroxyphenyloxy-borazanen</u>	89
<u>Versuch 13:</u> Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Monomethyl-borazan zu N-Monomethyl-B-di-p-hydroxyphenyloxy-borazan	89
<u>Versuch 14:</u> Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Dimethyl-borazan in Benzol zu N-Dimethyl-B-bis-p-hydroxyphenyloxy-borazan	90

<u>Versuch 15:</u> Umsetzung von Methylamin und Tris-p-hydroxyphenylborat in Äther	92
<u>Versuch 16:</u> Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Trimethylborazan in Benzol	92
<u>Versuch 17:</u> Umsetzung von N-Dimethylborazan mit Benzoylchlorid in Äther	92
<u>Versuch 18:</u> Reduktion von Benzoylchlorid durch N-Mono-t-butylborazan zu $[H_2\overset{\ominus}{B}(t-C_4H_9\overset{\oplus}{NH_2})_2]Cl$ und Benzylalkohol	93
<u>Versuch 19:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butylborazan mit Benzoylchlorid in Äther zu $[H_2\overset{\ominus}{B}(t-C_4H_9\overset{\oplus}{NH_2})_2]Cl$ und $t-C_4H_9\overset{\oplus}{NH_2}-\overset{\ominus}{BH_2}OCH_2C_6H_5$	94
<u>Versuch 20:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butylborazan mit Benzaldehyd zu N-Mono-t-butyl-B-monobenzyloxyborazan	96
<u>VI. Reduktion einiger Halogenide von Nebengruppenelementen</u>	96
<u>Versuch 21:</u> Reduktion von Zink(II)-chlorid in Benzol mit N-Trimethylborazan	96
<u>Versuch 22:</u> Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Trimethylborazan zu Titan(III)-chlorid	97
<u>Versuch 23:</u> Reduktion von Wolfram(VI)-chlorid mit N-Trimethylborazan zu Wolfram(II)-chlorid	97
<u>Versuch 24:</u> Reduktion von Niob(V)-chlorid mit N-Trimethylborazan in Benzol zu Niob(II)-chlorid	98
<u>Versuch 25:</u> Reduktion von Chromylchlorid mit N-Trimethylborazan	99
<u>Versuch 26:</u> Umsetzung von Kobalt(II)-chlorid mit N-Trimethylborazan	99
<u>Versuch 27:</u> Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Dimethylborazan	100
<u>Versuch 28:</u> Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Monomethylborazan	101
<u>Versuch 29:</u> Reduktion von Kupfer(II)-chlorid mit N-Dimethylborazan	101
<u>Versuch 30:</u> Reduktion von Eisen(III)-chlorid mit N-Dimethylborazan	102
<u>Versuch 31:</u> Reduktion von Zirkon(IV)-chlorid mit N-Dimethylborazan	103
<u>Versuch 32:</u> Reduktion von Vanadin(V)-oxychlorid mit N-Dimethylborazan	103

	Seite
VII. <u>Darstellung der N-Alkyl-B-monohalogen-borazane</u>	104
<u>Versuch 33:</u> Darstellung von N-Monomethyl-B-monochlor-borazan aus N-Monomethyl-borazan und ätherischer HCl	104
<u>Versuch 34:</u> Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan aus N-Mono-t-butyl-borazan und ätherischer HCl	105
<u>Versuch 35:</u> Darstellung von N-Dimethyl-B-monochlor-borazan aus N-Dimethyl-borazan und ätherischer HCl	105
<u>Versuch 36:</u> Umsetzung von N-Cyclopentatrien-borazan mit HCl zu N-Cyclopentatrien-B-monochlor-borazan	106
<u>Versuch 37:</u> Darstellung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan aus Chlorwasserstoff und N-Trimethyl-borazan	107
<u>Versuch 38:</u> Darstellung von N-Triäthyl-B-monochlor-borazan aus N-Triäthyl-borazan und Chlorwasserstoff	108
<u>Versuch 39:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Fluorwasserstoff in Äther	
<u>Versuch 40:</u> Umsetzung von t-Butylamin mit Borfluorid-diäthylätherat in Äther zu N-Mono-t-butyl-B-trifluor-borazan	109
<u>Versuch 41:</u> Umsetzung von N-Diäthyl-borazen mit Chlorwasserstoff in Äther	109
<u>Versuch 42:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Jodwasserstoff	110
<u>Versuch 43:</u> Umsetzung von Trimethyl-borazan mit Borbromid zu N-Trimethyl-B-monobrom-borazan ..	110
<u>Versuch 44:</u> Darstellung von N-Monomethyl-B-monobrom-borazan aus N-Monomethyl-borazan und Brom ..	111
<u>Versuch 45:</u> Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan aus N-Mono-t-butyl-borazan und Brom ..	111
<u>Versuch 46:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Bromwasserstoff	112
<u>Versuch 47:</u> Darstellung von N-Dimethyl-B-monobrom-borazan aus N-Dimethyl-borazan und Brom ...	113
<u>Versuch 48:</u> Darstellung von N-Monomethyl-B-monojod-borazan aus N-Monomethyl-borazan und Jod ..	114

	Seite
<u>Versuch 49:</u> Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan aus N-Mono-t-butyl-borazan und Jod	114
<u>Versuch 50:</u> Darstellung von N-Dimethyl-B-monojod-borazan aus N-Dimethyl-borazan und Jod	115
<u>Versuch 51:</u> Darstellung von N-Trimethyl-B-monojod-borazan aus N-Trimethyl-borazan und Jod	116
<u>Versuch 52:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit 3 Äquivalenten Jod in Benzol	117
<u>Versuch 53:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Jodchlorid in Benzol bei Aminzusatz	117
<u>Versuch 54:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Jod in Benzol in Gegenwart von n-Butylamin zu N-Trimethyl-B-monojod-borazan und n-Butylamin-hydrojodid	118
<u>Versuch 55:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Brom in Benzol zu Bromwasserstoff und N-Trimethyl-B-monobrom-borazan	118
<u>Versuch 56:</u> Darstellung von N-Trimethyl-B-tribrom-borazan aus N-Trimethyl-borazan und 3 Äquivalenten Brom	119
<u>Versuch 57:</u> Umsetzung von 3 Mol N-Mono-t-butyl-borazan mit 1 Mol Bortribromid zu N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan	120
<u>Versuch 58:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortribromid zu N-Trimethyl-B-dibrom-borazan	121
<u>Versuch 59:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortribromid zu N-Trimethyl-B-tribrom-borazan	122
<u>Versuch 60:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortrifluorid in Äther zu N-Trimethyl-B-trifluor-borazan	123
VIII. <u>Darstellung von Borazylammoniumsalzen</u>	124
<u>Versuch 61:</u> Darstellung von N-Monomethyl-borazyl-N-monomethyl-ammonium-chlorid aus N-Monomethyl-borazan und Benzoylchlorid	124
<u>Versuch 62:</u> Versuch 62: Darstellung von N-Monomethyl-borazyl-N-monomethyl-ammoniumchlorid aus N-Monomethyl-B-monochlor-borazan und Methylamin	124

<u>Versuch 63:</u>	Darstellung von N-Monomethyl-borazyl-N-monomethyl-ammoniumchlorid aus N-Monomethyl-borazan und Methylammoniumchlorid	125
<u>Versuch 64:</u>	Darstellung von N-Mono-n-propyl-borazyl-n-propyl-ammoniumchlorid aus N-Mono-n-propyl-borazan und Benzoylchlorid	126
<u>Versuch 65:</u>	Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl-ammoniumchlorid aus N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan	126
<u>Versuch 66:</u>	Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl-ammoniumchlorid aus Monochlorboran mit t-Butylamin in Äther	127
<u>Versuch 67:</u>	Darstellung von N-Dimethylborazyl-dimethyl-ammoniumchlorid aus N-Dimethyl-B-monochlor-borazan und Dimethylamin	128
<u>Versuch 68:</u>	Umsetzung von Trimethylammoniumchlorid mit N-Trimethyl-borazan in Chloroform	128
<u>Versuch 69:</u>	Umsetzung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan mit Trimethylamin in Äther	129
<u>Versuch 70:</u>	Umsetzung von Monochlorboran mit Trimethylamin in Äther zu N-Trimethyl-B-monochlor-borazan	129
<u>Versuch 71:</u>	Darstellung von N-Cyclopentatrien-borazyl-pyridiniumchlorid aus Monochlorboran mit Pyridin in Äther	130
<u>Versuch 72:</u>	Darstellung von N-Cyclopentatrien-borazyl-pyridiniumchlorid aus N-Cyclopentatrien-B-monochlor-borazan und Pyridin	131
<u>Versuch 73:</u>	Umsetzung von α , α' -Dipyridyl mit Monochlorboran in Äther zum Borazylammoniumsalz	131
<u>Versuch 74:</u>	Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N-t-butyl-ammoniumbromid aus N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan und t-Butylamin	132
<u>Versuch 75:</u>	Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N-t-butyl-ammoniumjodid aus N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan mit t-Butylamin	133
<u>Versuch 76:</u>	Darstellung von Borazyl-ammoniumchlorid aus Monochlorboran und Ammoniak in Äther	134
<u>Versuch 77:</u>	Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-ammoniumchlorid aus N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan mit Ammoniak	135

<u>Versuch 78:</u> Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N-tri- äthyl-ammoniumchlorid aus N-Mono-t-butyl- B-monochlor-borazan und Triäthylamin	135
<u>Versuch 79:</u> Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-pyridi- niumchlorid aus N-Mono-t-butyl-B-monochlor- borazan und Pyridin	136
<u>Versuch 80:</u> Umsetzung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan mit Pyridin und Ammoniak in Äther	137
<u>Versuch 81:</u> Darstellung von N-Diäthylborazyl-N-methyl- ammoniumchlorid aus N-Diäthylborazen und Methylammoniumchlorid	137
<u>Versuch 82:</u> Umsetzung von N-Dimethyl-borazan mit Ammo- niumsulfat in Chloroform	138
<u>Versuch 83:</u> Umsetzung von N-Di-n-propyl-borazen mit Ammoniumsulfat in Chloroform	139
<u>Versuch 84:</u> Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N- mono-t-butylammonium-tetrachloroferrat aus N-Mono-t-butylborazyl-N-mono-t-butyl- ammoniumchlorid und Eisen(III)-chlorid	139
<u>Versuch 85:</u> Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N-mono- t-butyl-ammonium-tetrachloroalanat aus N-Mono- t-butylborazyl-t-butyl-ammoniumchlorid und Aluminium(III)-chlorid	140
<u>Versuch 86:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl- ammoniumchlorid mit Lithiumboranat zu N-Mono- t-butyl-borazan	141
<u>Versuch 87:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl- ammoniumchlorid mit Natriumboranat in Chloro- form zu N-Mono-t-butyl-borazan	142
<u>Versuch 88:</u> Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-N-mono- t-butylammoniumchlorid mit Thalliumsulfat in Chloroform	142
IX. <u>Darstellung von N-Alkyl-borazenen</u>	143
<u>Versuch 89:</u> Darstellung von N-Dimethyl-borazen durch Pyrolyse des N-Dimethyl-borazans	143
<u>Versuch 90:</u> Darstellung von N-Diäthyl-borazen durch Pyrolyse des N-Diäthyl-borazans	143
<u>Versuch 91:</u> Darstellung von N-Di-n-propyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-n-propyl-borazans	144

<u>Versuch 92:</u> Darstellung von N-Di-n-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-n-butyl-borazans	145
<u>Versuch 93:</u> Darstellung von N-Di-i-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-i-butyl-borazans	146
<u>Versuch 94:</u> Darstellung von N-Mono-t-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Mono-t-butyl-borazans .	146
<u>Versuch 95:</u> Darstellung von N-Monomethyl-borazen durch Pyrolyse des N-Monomethyl-borazans	147
<u>X. Analysenmethoden</u>	148
1. Bor	148
2. Stickstoff	148
3. Hydridwasserstoff	149
4. Halogenid	149
5. Titan	149
6. Zirkon	149
7. Niob	150
8. Chrom	150
9. Wolfram	150
10. Eisen	150
11. Vanadin	150
12. Kupfer	150
<u>D. Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	151
I. N-Alkyl-borazane	151
II. N-Alkyl-B-monohalogen-borazane	152
III. Borazylammoniumhalogenide	153
IV. N-Alkyl-borazene	154
V. Vergleich der IR-Spektren	155
<u>E. Literaturverzeichnis</u>	156
Kurven	158

A. Aufgabenstellung und Einführung

Die Borazane $R_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{NR}_3$ sind den Alkanen R_3C-CR_3 isoster. Man beobachtet deshalb häufig weitgehend gleiche oder zumindest ähnliche physikalische und auch chemische Eigenschaften bei entsprechenden Verbindungspaaren. Durch Einführung polarer Gruppen R wird die Polarität der B-N-Bindung stärker beeinflusst als die der C-C-Bindung, wodurch die Ähnlichkeit zwischen den beiden Verbindungsgruppen verloren geht.

So gleichen die B-Trialkyl-borazane $R_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{NH}_3$ weit stärker den Alkanen R_3C-CH_3 als den mit ihnen isomeren N-Trialkyl-borazanen $H_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{NR}_3$. Noch grösser wird dieser Unterschied, wenn man die N-Monoalkyl-borazane $H_3\overset{\ominus}{B}-\overset{\oplus}{NH}_2R$ betrachtet. Diese sind meist kristalline reaktionsfreudige Verbindungen mit definiertem, relativ hohem Schmelzpunkt, während die isosteren Alkane H_3C-CH_2R niedrig schmelzende, niedrig siedende, reaktionsträge Flüssigkeiten darstellen. Die Unterschiede in der Reaktivität können auf die unterschiedlichen Polaritäten der Bindungen in diesen Verbindungen zurückgeführt werden. So besitzen die H-Atome der B-H-Bindung eine ausgeprägte δ -negative Ladung, und die koordinative B-N-Bindung ist naturgemäss stark polar, da das die Bindung vermittelnde Elektronenpaar vom Stickstoffatom allein stammt und nicht, wie bei der C-C-Bindung, jedes Atom ein Elektron zum bindenden Elektronenpaar beisteuert.

Wie festgestellt werden konnte, zeigen die N-Monoalkyl-borazane in Benzollösung eine ausgeprägte Tendenz zur Assoziation (H. NÖTH ²¹, H. BEYER ²). Diese führten wir auf eine Dipolassoziatio zurück, da das Molekulargewicht in polaren Lösungsmitteln weitgehend dem Formelgewicht entspricht. Um diese Annahme weiter zu sichern, waren Dipolmessungen erforderlich, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Gleichzeitig sollte der Einfluss der Alkylsubstituenten am Stickstoffatom auf die Assoziation näher untersucht werden, weshalb eine Reihe neuer N-Dialkyl- und N-Trialkyl-borazane darzustellen war.

Da die chemischen Eigenschaften der N-Alkyl-borazane noch wenig behandelt sind, war es naheliegend, diese eingehender zu studieren. Wir beschränkten uns dabei auf Untersuchungen zur Ermittlung der Reaktivität der B-H-Bindungen.

Wie bereits die Ergebnisse an N-Monoalkyl-borazanen ² zeigten, sind diese Verbindungen nur schwache Reduktionsmittel. Die mit organischen Verbindungen durchgeführten Umsetzungen ergaben, dass die Stöchiometrie der Reaktionen nicht einfach ist, da nur ein Teil der B-H-Bindungen die Reduktion bewirkt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung waren notwendig, um den Einfluss der Alkylsubstitution am Stickstoff auf das Reduktionsvermögen kennenzulernen.

Im Falle der Reduktion des Benzoylchlorids durch N-Monoalkyl-borazane konnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{NR}$ isoliert werden. Um die Struktur dieser Verbindung aufzuklären, war es notwendig, sich mit der Darstellung und Reaktionsweise der N-Alkyl-B-monohalogen-borazane zu beschäftigen.

Diese Verbindungsklasse war bisher nur in Form eines Vertreters, des $\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{Cl}$, ⁺) bekannt. Es gelang uns - das sei hier vorweggenommen - bei der Untersuchung der Einwirkung von Halogenen, von Halogenwasserstoffen und von Borhalogeniden eine Reihe von B-Monochlor-, B-Monobrom- und B-Monojod-borazanen darzustellen, deren Verhalten gegenüber Aminen eingehend untersucht wurde, mit dem Ziel, die Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{X} \cdot 2 \text{R}_3\text{-}_n\text{H}_n\text{N}$ zu erhalten.

In der Tat entstehen diese Verbindungen sehr leicht aus B-Monohalogen-borazanen und primären oder sekundären Aminen. Auf Grund chemischer Reaktionen kommt ihnen die Struktur $[(\text{R}_3\text{-}_n\text{H}_n\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}_2}]\text{X}$ zu. Da diese Reaktion der Bildung von Alkylammoniumhalogeniden aus Alkylhalogenid und Amin vergleichbar ist und die N-Alkyl-B-monochlor-borazane den Halogenalkanen (Borazylhalogenide $\sim$ Alkylhalogenide) isoster sind, schlagen wir für Verbindungen des obigen Typs die Bezeichnung Borazyl-ammonium-halogenide vor.

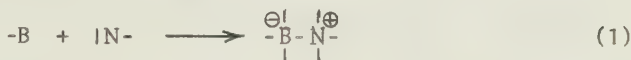
⁺) Folgende Abkürzungen werden verwendet: Me = CH_3 , Ät = C_2H_5 ,
 Pr = $n\text{-C}_3\text{H}_7$, i-Pr = $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, i-Bu = $\text{iso-C}_4\text{H}_9$,
 t-Bu = $\text{tert.-C}_4\text{H}_9$, Ph = C_6H_5 .

B. Beschreibung der Ergebnisse



I. Darstellung der N-Alkyl-borazane

Lagert sich ein Amin oder Ammoniak an eine Borverbindung an, wie sich dies schematisch durch die Formulierung

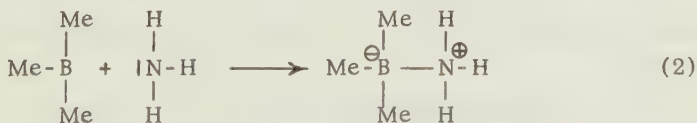


wiedergeben lässt, so erhält man Anlagerungsverbindungen, die man Amin-Borane oder rationeller Borazane nennt. Der von E. WIBERG ³⁷ vorgeschlagene Name erlaubt eine eindeutige Bezeichnung auch komplizierter gebauter Verbindungen dieses Typus. Der Name drückt einerseits aus, dass sich die Verbindungen aus Bor und Stickstoff aufbauen, und dass sie andererseits isoster den Alkanen sind: Bor - az - an.

1. Darstellungsverfahren

Wie oben schon gesagt, lassen sich Borazane als Anlagerungsverbindungen von Aminen oder Ammoniak und Borverbindungen auffassen. Bekanntlich besitzen Amine und Ammoniak ein freies Elektronenpaar. Sie wirken deshalb als Lewis-Basen. Als Lewis-Säuren sind alle Verbindungen mit einer Elektronenlücke anzusehen. Diese Elektronenlücke besitzen alle dreibindigen Borverbindungen BX_3 . Die Borazane, die sich nach (1) bilden, sind demnach "Salze", da sie durch Neutralisieren der Lewis-Base Amin durch die Lewis-Säure BX_3 entstehen.

So hat 1862 E. FRANKLAND ⁸ auf diese Weise das erste Borazan, das B-Tri-methyl-borazan, aus Bortrimethyl und Ammoniak nach



erhalten. Dieses Verfahren schien für die nächsten Jahre die einfachste Methode zur Bildung dieser Anlagerungsprodukte zu sein. Sie führt jedoch im Falle der Komponenten NH_3 und B_2H_6 , wie A. STOCK und E. POHLAND ³³ zeigten, nicht zu dem einfachsten Borazan, sondern zu einem dimeren der Zusammensetzung $B_2H_6 \cdot 2 NH_3$, dem Diammoniakat des Diborans. Das monomere $H_3N^+-BH_3^{\ominus}$ konnte von H. BEYER ² auf folgendem Weg dargestellt werden:



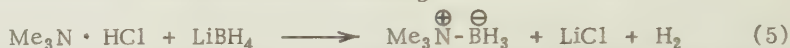
Aber nicht nur die Lewis-Basen-Verdrängungsreaktion ist eine Methode zur

Synthese von Borazanen, sondern auch der Lewis-Säuren-Austausch. Hierbei gilt ganz allgemein, dass die stärkere Lewis-Säure die schwächere aus ihrer Verbindung, z.B. nach



verdrängt. [†])

Einen ganz neuen Weg zur Darstellung von Borazanen schlugen 1949 G.W. SCHAEFFER und E.R. ANDERSON ²⁶ ein. Sie setzten Trimethylaminhydrochlorid und Lithiumboranat in Äther nach der Gleichung



um und erhielten neben ätherunlöslichem Lithiumchlorid das N-Trimethyl-borazan. W.V. HOUGH, G.W. SCHAEFFER, M. DZURUS und A.C. STEWART ¹³ beobachteten 1955 bei der Umsetzung von N-Monoalkylaminhydrochloriden mit Lithiumboranat, dass in der 1. Stufe etwa 1 Mol Wasserstoff je Mol Lithiumboranat und Alkylammoniumchlorid in Freiheit gesetzt wird. Die Autoren berichteten jedoch weder von einer Isolierung der Verbindungen, noch geben sie genauere Reaktionsbedingungen an, bei denen die Umsetzung gemäss der Gleichung



verläuft. Auf Grund von Untersuchungen von H. NÖTH ²¹ bildet sich bei den Umsetzungen von Monoalkylaminhydrochloriden mit Lithiumboranat in Äther bei 0°C stets 1 Mol Wasserstoff und das betreffende Borazan. Die Reaktion ist demnach nach Gleichung (6) zu formulieren. Dieser Befund deckt sich mit der von S.G. SHORE und R.W. PARRY ³¹ gemachten Beobachtung, nach der sich Ammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther nach



unter Bildung von 1 Mol Wasserstoff und in Dioxan monomer löslichem $H_3N \overset{\oplus}{N} \overset{\ominus}{B}H_3$ umsetzt.

In den letzten Jahren beschrieb R. KÖSTER ¹⁴ ein neues Darstellungsverfahren für N-Trialkyl-borazane, die nun auch durch Hydrogenolyse von Hexaalkyl-borazanen zugänglich sind:



Jedoch können nur die N-Trialkyl-borazane nach diesem Verfahren dargestellt werden.

[†]) Die Frage, ob die Reaktion tatsächlich unter Spaltung der B-N-Bindung verläuft, bedarf weiterer Untersuchungen. Die hier formulierte Verdrängungsreaktion kann sehr wohl auch eine Ligandenaustauschreaktion sein (vgl. S. 40 ff).

Für unsere Untersuchungen benötigten wir grössere Mengen verschiedener N-Alkyl-borazane. Die einzuschlagende Synthese sollte dabei möglichst einfach, in guter Ausbeute und mit dem üblichen Laborgerät durchführbar sein.

Alle diese Bedingungen finden wir bei der von G.W. SCHAEFFER und E.R. ANDERSON ²⁶ beschriebenen Methode der Umsetzung von Alkylaminhydrochlorid mit Metallboranaten (Lithiumboranat) erfüllt. Dieses Darstellungsverfahren für N-Alkyl-borazane wurde in der vorliegenden Arbeit noch weiter ausgebaut.

2. Darstellung von N-Monoalkyl-borazanen, $\text{RH}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$

Die N-Monoalkyl-borazane lassen sich nach den Angaben von H. NÖTH ²¹ und H. BEYER ² in einfacher Weise in einem Dreihalskolben mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler nach



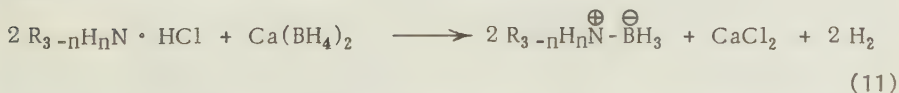
bei Kühlung mit Eiswasser von 0 bis 5°C aus Monoalkylaminhydrochloriden und LiBH_4 darstellen. Es ist selbstverständlich, dass, wie bei allen Arbeiten mit Hydriden, auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden muss.

Die Borazane erhält man aus der von den Lithiumsalzen abfiltrierten ätherischen Lösung durch Entfernen des Lösungsmittels in hohem Reinheitsgrad. Nach diesem Verfahren wurden das N-Methyl-, -Äthyl-, -n- und -i-Propyl- sowie -n- und -t-Butyl-borazan dargestellt.

Wie weitere Untersuchungen von H. NÖTH ²¹ zeigten, können die Umsetzungen von Alkylammoniumchloriden auch mit Natriumboranat (NaBH_4) oder Calciumboranat ($\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$) in Äther oder THF durchgeführt werden:



und



Hingegen gelang es bisher nicht, Kaliumboranat unter analogen Bedingungen zur Reaktion zu bringen. In Gegenwart von genügend Feuchtigkeit reagiert jedoch KBH_4 mit Trimethylaminhydrochlorid unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des N-Trimethyl-borazans, allerdings nur in 20proz. Ausbeute.

3. Darstellung von N-Dialkyl-borazanen, $R_2HN-BH_3^{\oplus\ominus}$

a) Darstellung von N-Dimethyl-borazan

In prinzipiell gleichartiger Reaktionsführung ist die Darstellung des N-Dimethyl-borazans möglich. Auch hier setzt sich das feste Aminhydrochlorid mit Lithiumboranat in Äther bei 5 bis 10°C in einfacher Weise unter Wasserstoffentwicklung nach



um (Versuch 1). Um das von dem Alkylamin-boran schlecht abtrennbare Lithiumboranat vollständig umzusetzen, verwendet man zweckmässigerweise einen 5proz. Überschuss an Alkylammoniumsalz. Das reine N-Dimethyl-borazan (Smp. 37°C) isoliert man durch Abtrennen vom LiCl und anschliessendes Abziehen des Lösungsmittels (Ausbeute ca. 90%). Durch Destillation im Hochvakuum lässt sich die Substanz gut reinigen (Sdp. 49°/10⁻² Torr).

Werden Dimethylammoniumchlorid und Lithiumboranat in Äther bei 34°C umgesetzt, so soll sich nach G.W. SCHAEFFER und E.R. ANDERSON (26) N-Dimethyl-borazen



bilden. Die Untersuchungen beim N-Dimethyl-borazan ergaben jedoch, im Gegensatz zu den oben genannten Autoren, dass nicht das Borazen, sondern nur das N-Dimethyl-borazan (12) gebildet wird.

Führt man umgekehrt bei tieferen Temperaturen (-30°C) diesen Umsatz durch, so findet man kaum eine Wasserstoffentwicklung, da die Hauptmenge des Gases erst bei -10 bis 0°C frei wird ²¹. Man kann daher annehmen, dass sich hier aus Alkylammoniumchlorid und Lithiumboranat primär ein in Äther schwerlösliches Alkylammoniumboranat bildet, welches dann sekundär unter Wasserstoffentwicklung in ätherlösliches N-Alkyl-borazan übergeht:



Die Darstellung der Alkylammoniumboranate ist bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Die Existenz solcher Verbindungen ist durch die Untersuchungen von R.W. PARRY und S.G. SHORE ²⁴ äusserst wahrscheinlich, da ihnen die Darstellung des bis -20°C stabilen $[NH_4][BH_4]$ gelang. Oberhalb dieser Temperatur zerfällt die Verbindung in Wasserstoff und Borazan, $H_3N^{\oplus}-BH_3^{\ominus}$.

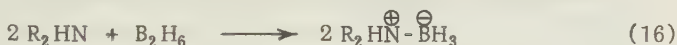
b) Darstellung von N-Diäthyl-, N-Dipropyl- und N-Dibutyl-borazanen

In völlig analoger Weise gelingt die Darstellung der N-Diäthyl-, -Di-n-propyl-, -Di-i-propyl-, -Di-n-butyl- und -Di-i-butyl-borazane (Versuche 2 bis 6). Bei diesen Umsetzungen ist jedoch mehr auf die Reaktionstemperatur zu achten als beim N-Dimethyl-borazan, da bei diesen Reaktionen neben den Borazanen auch Nebenprodukte auftreten, die durch Destillation abgetrennt werden können.

Die so erhaltenen Borazane sind bei Raumtemperatur zum Teil flüssige und zum Teil feste kristalline Substanzen.

c) Darstellung von N-Di-t-butyl-borazan

Bei der Darstellung von N-Di-t-butyl-borazan hielten wir uns an das älteste Verfahren, indem wir das reine Amin mit Diboran gemäss der Gleichung



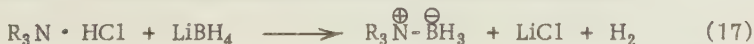
(R = t-Bu)

im Hochvakuum reagieren liessen (Versuch 7). Auf diese Weise konnten wir den Reaktionsverlauf genauestens verfolgen. Das N-Di-t-butyl-borazan fiel in feinen Kristallen vom Schmelzpunkt 111 bis 112°C an.

4. Darstellung von N-Trialkyl-borazanen

Im Gegensatz zu den unter I, 2-4 beschriebenen Borazanen ist es bei der Darstellung der N-Trialkyl-borazane nicht nötig, genauer auf die Reaktionstemperatur zu achten. Während bei der Darstellung der N-Monoalkyl-borazane stets Nebenprodukte auftreten, ist dies bei den N-Dialkyl-borazanen weniger und bei den N-Trialkyl-borazanen überhaupt nicht mehr der Fall.

Man setzt einfach Trialkylaminhydrochlorid mit Lithiumboranat nach



um. Durch Abtrennen vom Unlöslichen und Abziehen des Lösungsmittels wurden die Borazane $R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{B}H_3$ mit der Trimethyl- und Triäthylamin- sowie Pyridin-Komponente erhalten (Versuche 8 bis 10).

5. Darstellung von N-Dimethyl-cyclohexyl-borazan und N-β-Phenyläthyl-borazan

In den von H. NÖTH und H. BEYER² abgeänderten Darstellungsverfahren werden die Hydrochloride von Dimethylcyclohexylamin und β-Phenyl-äthylamin mit Lithiumboranat bei 0°C zur Reaktion gebracht. Auch hierbei setzt sich das feste

Aminhydrochlorid mit Lithiumboranat um. Die Borazane isoliert man durch Abtrennen des Ätherunlöslichen und anschliessendes Abziehen des Lösungsmittels. Dabei erhält man das N-Dimethylcyclohexyl-borazan, $C_6H_{11}Me_2N-BH_3$, als eine kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt $39^{\circ}C$ und das N- β -Phenyläthyl-borazan, $(PhC_2H_4)_2N-BH_3$, als stark lichtbrechende Flüssigkeit mit dem Festpunkt $-30^{\circ}C$ (Versuche 11 und 12).

II. Eigenschaften der N-Alkyl-borazane

Die in dieser Arbeit dargestellten Borazane wurden bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften näher untersucht.

1. Physikalische Eigenschaften

Unsere Untersuchungen beschränkten sich hauptsächlich auf die Ermittlung der Schmelz-, Siede- und Zersetzungspunkte, der Molekulargewichte, der Löslichkeiten, Aufnahme der IR-Spektren und Bestimmung der Dipolmomente.

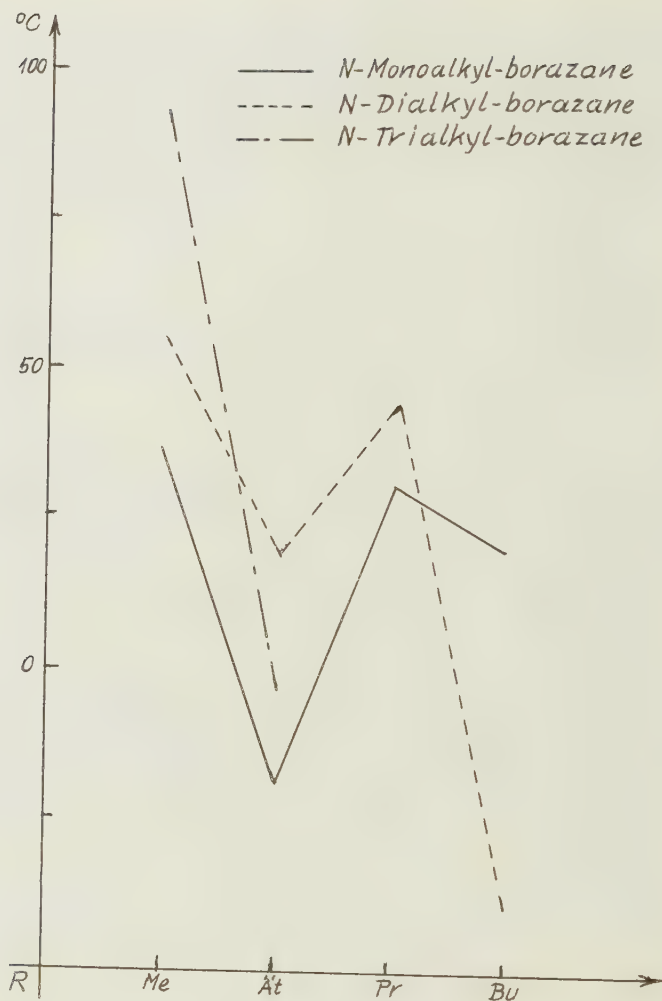
a) Schmelzpunkte, Siedepunkte, Zersetzungspunkte

Die Schmelzpunkte der Verbindungen wurden in der üblichen Weise im offenen Schmelzpunktröhrchen durchgeführt. Die Siedepunkte wurden bei der Reinigung der Verbindungen durch Destillation im Vakuum ermittelt. Der Zersetzungspunkt gibt sich durch eine deutliche Gasentwicklung zu erkennen. Die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1

Physikalische Eigenschaften der N-Alkyl-borazane

<u>N-Monoalkyl-borazane</u>	<u>Smp. °C</u>	<u>Sdp. / Torr</u>	<u>Zers. Punkt °C</u>
$\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	56	-	70
$\text{ÄtH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	19	-	30-40
$\text{PrH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	45	-	50-70
$\text{i-PrH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	64	-	90-100
$\text{BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	-40	-	10
$\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	96	-	120-40
$\text{PhC}_2\text{H}_4\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	-30	-	20
<u>N-Dialkyl-borazane</u>			
$\text{Me}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	37	$49^\circ/10^{-2}$	150-160
$\text{Ät}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	-18	$84^\circ/4$	200
$\text{Pr}_2\text{-HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	30	-	140
$\text{i-Pr}_2\text{-HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	23	$88^\circ/1$	250
$\text{Bu}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	15	-	120
$\text{i-Bu}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	19	-	-
$\text{t-Bu}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	111, 5	-	-
<u>N-Trialkyl-borazane</u>			
$\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	93, 5	-	-
$\text{Ät}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	-2- -1	$42^\circ/10^{-4}$	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{-N}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	11	-	-
$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$	39	-	-



Wie aus den obenstehenden Schmelzpunkt-Kurven zu entnehmen ist, lässt sich eine Gesetzmässigkeit des Ganges der Schmelzpunkte der *n*-Alkyl-borazane erkennen. Sie liegen bei den *N*-Alkyl-borazanen mit ungerader Zahl der C-Atome stets höher als bei jenen mit gerader Zahl. Erstaunlich ist der hohe Schmelzpunkt des *N*-Monomethyl- und *N*-Dimethyl-borazans, wobei im letzteren Falle der Schmelzpunkt der auf dem obigen Wege dargestellten Verbindungen im Widerspruch mit den in der Literatur zu findenden Angaben (5-10; 10-12°C) steht ^{38,27}.

Dieser Unterschied kann wohl so erklärt werden, dass bei den aus den Aminen und Diboran dargestellten Verbindungen der wahre Schmelzpunkt durch Nebenprodukte erniedrigt ist. Weitere Angaben über die Eigenschaften des N-Monomethyl-borazans stehen noch aus, während R. W. PARRY und Mitarbeiter in jüngster Zeit den Schmelzpunkt des N-Dimethyl-borazans bestätigen, (23)

Siedepunkte können nur bei den N-Dialkyl- und N-Trialkyl-borazanen, die thermisch stabiler als die N-Monoalkyl-borazane sind, beobachtet werden. Eine Ausnahme bildet das N-Trimethyl-borazan, das schon bei Normaltemperatur, im Hochvakuum bei 0°C , sublimiert.

Die Zersetzungspunkte liegen bei den N-Monoalkyl-borazanen im allgemeinen etwa 20°C über dem Schmelzpunkt, was darauf hinweist, dass die Zersetzung mit dem Zerfall der Verbindung offenbar stabilisierenden Kristallgitters gekoppelt ist. Bei den übrigen Borazanen müssen relativ hohe Temperaturen angewendet werden, um eine Zersetzung herbeizuführen. Diese gegenüber den N-Monoalkyl-borazanen erhöhte Stabilität der N-Dialkyl-borazane dürfte sowohl in der Zunahme der Basizität der zugrundeliegenden Amine, als auch auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein. Die Zersetzung der N-Trialkyl-borazane kann nicht mehr unter Wasserstoffabspaltung vor sich gehen, sondern nur mehr durch eine Dissoziation in die Komponenten eingeleitet werden.

b) Molekulargewichte der Borazane

Wie die Molekulargewichtsbestimmungen an N-Monoalkyl-borazanen von H. BEYER (Diplomarbeit ²) und N. NÖTH ²¹ in Benzol zeigten, liegen die Borazane assoziiert vor, wobei der VAN' T HOFFsche Faktor i Werte von ~ 2 besitzt. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen ist die Assoziation der N-Trialkyl-borazane gering. H. NÖTH fand VAN' T HOFFsche Faktoren von 1,1 bis 1,3. Weitere Messungen an Hand einiger N-Dialkyl-borazane sollten die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Kettenlänge und Zahl der Alkylgruppen am Stickstoffatom aufzeigen.

Die Untersuchungen ergaben (vgl. C. III. 2a-h), bei einer eindeutigen Abhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichtes von der Konzentration der Borazane, dass sowohl mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes als auch mit Zunahme der Zahl der Alkylreste am N-Atom der Assoziationsgrad abnimmt. So ist beim N-Monomethyl-borazan, wie wir aus der graphischen Darstellung ⁴) entnehmen können, die Assoziationsneigung viel grösser als beim N-Mono-t-butyl-borazan, dem N-Di- und N-Trimethyl-borazan. Wir können daher allgemein sagen, dass mit zunehmender Kettenlänge bzw. Substitution am N sterische Hinderung auftritt, die der Dimerisierung der Verbindungen entgegenwirkt. Die Assoziationsneigung der N-Alkyl-borazane wird nur in einem unpolaren Lösungsmittel beob-

⁴) vgl. S. 158

achtet. Anders verhalten sich die Borazane dagegen in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Nitrobenzol oder Dioxan. Das N-Monomethyl-borazan löst sich in Dioxan monomer. Ebenso verhält sich N-Dimethyl- und N-Trimethyl-borazan. Trotz steigender Konzentration der Lösung änderte sich das Molekulargewicht nur sehr wenig. Analog beobachtet man auch bei der Bestimmung der Molekulargewichte in Nitrobenzol nur die einfachen Formelgewichte.

Die Assoziation der N-Alkyl-borazane kann, da die Borazane koordinativ gesättigt sind, praktisch nur auf eine Dipolassoziation zurückgeführt werden:



Diese kommt naturgemäss nur in unpolaren Lösungsmitteln zur Beobachtung, da in polaren Lösungsmitteln (RX) eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmitteldipol im Sinne von



erfolgen dürfte.

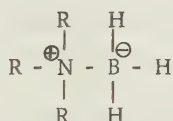
Ein besonders interessanter Fall ist die Assoziation des Borazans, $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$. Molekulargewichtsmessungen in Benzol konnten nicht durchgeführt werden, da die Verbindung unlöslich ist. Diese Erscheinung kann man mit der sehr starken Assoziation des N-Monomethyl-borazans vergleichen, die rasch mit steigender Konzentration zu hohen i -Werten führt. Während beim N-Monomethyl-borazan durch die Methylgruppe schon ein geringer sterischer Effekt auftritt, vermag sich das Borazan, auf Grund des geringen Raumbedarfes der die B- und N-Atome umgebenden H-Atome, besonders leicht zu aggregieren, so dass es auch aus ätherischer Lösung langsam ausfällt.

Da das Molekulargewicht des $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$ in Benzol, einem unpolaren Lösungsmittel, nicht bestimmt werden konnte, führten wir Messungen in Dioxan und Wasser durch. R. W. PARRY, G. KODAMA und D. SCHULTZ^{2,3} hatten bereits das Molekulargewicht von $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$, $\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$ und $\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$ sowie von $\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$ in flüssigem Ammoniak bestimmt und fanden das für die monomeren Formeln berechnete Molekulargewicht (Extrapolation auf $c = 0$). Wir konnten durch unsere Werte (in Wasser und Dioxan) die Messergebnisse von PARRY und Mitarbeitern bestätigen (vgl. C, III 2a-h). Der VAN' T HOFFsche Faktor ist ~ 1 .

Diese Messungen bilden eine wertvolle Ergänzung unserer Ergebnisse und bestärken unsere Annahme, dass die Dimerisierung der Borazane in Benzol durch Dipolassoziation hervorgerufen wird.

c) Dipolmomente der Borazane

Die von uns beobachtete starke Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte (II, 1, b) der N-Monoalkyl- und N-Dialkyl-borazane im unpolaren Lösungsmittel führen wir auf eine Dipolassoziation zurück, da die IR-Spektren, wie es in II, 1, d zu ersehen ist, für eine einfache Struktur der N-Alkyl-borazane im Sinne von



sprechen.

α) Allgemeines zur Messmethode

Bekanntlich ⁷ setzt sich die gesamte molekulare Polarisation einer Substanz aus der temperaturabhängigen und vom Dipolmoment bestimmten Orientierungspolarisation und der temperaturabhängigen Verschiebungspolarisation zusammen. Letztere beruht nach der klassischen Dispersionstheorie auf der Deformation der Elektronenwolken und der Verschiebung der Atom- und Molekülzentren im elektromagnetischen Wechselfeld.

$$P = P_O + P_V$$

$$P_V = P_E + P_A$$

P = Gesamtpolarisation

P_O = Orientierungspolarisation

P_V = Verschiebungspolarisation

P_E = Elektronenpolarisation

P_A = Atompolarisation

Für die Gesamtpolarisation in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante (ε), der Dichte (ρ) und dem Molekulargewicht (M) gilt die Beziehung von DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Die Elektronenpolarisation ist gleich der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Molpolarisation, da hier die MAXWELLSche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante, magnetischer Permeabilität und Brechungsindex gilt:

$$n = \sqrt{\epsilon \cdot \bar{\mu}}$$

$$P_E = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}$$

ϵ = Dielektrizitätskonstante
 $\bar{\mu}$ = Permeabilität
 $\bar{\mu} = 1$ für durchsichtige Körper

Die Atompolarisation geht in die Berechnung nur als Grösse zweiter Ordnung ein und wird deshalb von vielen Autoren vernachlässigt. Dies ist dann gerechtfertigt, wenn die Messungen des n^{+}) mit der Na-D-Linie vorgenommen werden. Dann geht bereits ein Teil der Atompolarisation in die Elektronenpolarisation ein. Zur genauen Abschätzung der Atompolarisation kann eine Substanz herangezogen werden, deren Dipolmoment Null beträgt.

Wird die Messung der Dielektrizitätskonstante bei konstanter Temperatur ausgeführt, so gewinnt man durch folgenden Ausdruck die Grösse der Orientierungspolarisation:

$$P_O = P - P_E - P_A$$

Ein Zusammenhang der Orientierungspolarisation mit dem Dipolmoment (μ) einer Verbindung ist in der DEBYE-Gleichung zu finden:

$$P_O = \frac{4}{3} \pi \cdot N_L \cdot \frac{\mu^2}{3 KT}$$

μ = Dipolmoment in "DEBYE"
 $1D = 10^{-18}$ el. stat. Einheiten
 N_L = LOSCHMIDT'sche Zahl
 K = BOLTZMANN-Konstante
 T = absolute Temperatur

Die Bestimmung des Dipolmomentes mittels der Brechungsindices gilt nur für durchsichtige und farblose Substanzen, da nur hier die magnetische Permeabilität gleich 1 und die Gültigkeit der Definition des Brechungsindex nach KETTLER und HELMHOLTZ erfüllt ist. Sind diese Bedingungen nicht voll gegeben, so ist das errechnete Moment mit einer gewissen Unsicherheit belastet.

Das Dipolmoment der N-Alkyl-borazane lässt sich gut in Benzollösung bestimmen. Durch die Extrapolation der Messwerte auf unendlich kleine Konzentrationen lässt sich das Dipolmoment nach G. HEDESTRAND¹¹ berechnen.

Aus der Gleichung der Polarisation für eine Lösung - der Index 1 bezeichnet das Lösungsmittel, 2 den gelösten Stoff und 12 die Lösung - :

$$P_{12} + x_1 P_1 + x_2 P_2 = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\varrho_{12}}$$

+) n = Brechungsindex

folgt nach einer sinngemässen Umformung und dem Grenzübergang auf unendlich verdünnte Lösung die Gesamtpolarisation des gelösten Stoffes zu:

$$P_2 \infty = P_1 \left[\frac{3}{(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_1 - 1)} \left(\frac{d\epsilon_{12}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{1}{\varphi_1} \left(\frac{d\varphi_{12}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} + \frac{M_2}{M_1} \right]$$

In ganz analoger Weise wird die Elektronenpolarisation der gelösten Substanz erhalten, wenn für ϵ_1 und ϵ_{12} die Brechungsindizes $D^{n_1^2}$ und $D^{n_{12}^2}$ eingesetzt werden:

$$D^{PE} = D^{P1} \left[\frac{3}{(D^{n_1^2} + 2)(D^{n_{12}^2} - 1)} \left(\frac{dD^{n_{12}^2}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{1}{\varphi_1} \left(\frac{d\varphi_{12}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{M_2}{M_1} \right]$$

Zur Auswertung dieser Gleichung bedarf man neben der Stoffkonstanten (ϵ_1 , $D^{n_1^2}$, M_1 , φ_1 , P_1) auch der Steigung der Geraden (a , b , c) aus dem ϵ_{12} , φ_{12} , $dD^{n_{12}^2}/x_2$ -Diagramm:

$$a = \left(\frac{d\epsilon_{12}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}; \quad b = \left(\frac{d\varphi_{12}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}; \quad c = \left(\frac{dD^{n_{12}^2}}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0};$$

Die Linearität dieser Geraden ist im Konzentrationsbereich $x_2 = 0,0001$ bis $x_2 = 0,02$ erfüllt und gehorcht folgenden Gleichungen:

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + ax_2; \quad \varphi_{12} = \varphi_1 + bx_2; \quad D^{n_{12}^2} = D^{n_1^2} + cx_2.$$

Ist aus der Gesamtpolarisation über die Elektronenpolarisation und Atompolarisation die Orientierungspolarisation ermittelt, so folgt bei konstanter Temperatur (25,00°C) aus der DEBYE-Gleichung für die Grösse des Dipolmomentes:

$$P_O = P_2 - D^{PE} - P_A = \frac{4}{3} \pi N_L \frac{\mu^2}{3KT} \\ = 0,22124 \sqrt{P_O}.$$

β) Ergebnis der Dipolmessungen

Für die N-Alkyl-borazane ist ein grosses Dipolmoment auf Grund der polaren Bor-Stickstoff-Bindung und der polarisierten B-H- und N-H-Bindungen zu erwarten. Wir haben nun die Dipolmomente einiger Borazane in Benzollösung unter Feuchtigkeitsausschluss gemessen. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2

Dipolmomente (in DEBYE) einiger N-Alkyl-borazane
bei 25°C in benzolischer Lösung

R	$\text{RH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$	$\text{R}_2\overset{\oplus}{\text{HN}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$	$\text{R}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_3$
Me	5,19	4,87	4,45
Pr	4,72	4,55	-
t-Bu	4,64	-	-

Man ersieht aus diesen Werten, dass das Gesamtdipolmoment eines N-Alkyl-borazans mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes abnimmt. Den Einfluss der Kettenverzweigung auf das Gesamtdipolmoment haben wir nicht eingehender untersucht.

Das Dipolmoment nimmt auch mit steigender Zahl von Alkylgruppen am Stickstoffatom ab.

Der Gang der Dipolmomente in der Reihe der N-Methyl-borazane war zu erwarten. Setzt man nämlich in erster Näherung voraus, dass die Ladungsübertragung auf das Bor- und Stickstoffatom bei der Borazanbildung in allen N-Methyl-borazanen von gleicher Grössenordnung ist, dann sollte die Änderung der Dipolmomente der N-Methyl-borazane jener der Methylamine konform gehen. Die von R. J. W. LE FEVRE und P. RUSSELL ¹⁹ in Benzollösung bei 25°C gemessenen Dipolmomente für Ammoniak und die Methylamine sind (in DEBYE-Einheiten):

H_3N	MeH_2N	Me_2HN	Me_3N
1,45	1,28	1,02	0,64

Es erfolgt also auch hier eine Abnahme des Dipolmomentes mit steigender Zahl der Methylgruppen am Stickstoffatom in der gleichen Weise wie bei den N-Methyl-borazanen, wenngleich sich die Dipolmoment-Differenzen zwischen den Mono- und Di-, bzw. Di- und Trimethyl-Derivaten bei den Aminen bzw. den Borazanen nicht völlig entsprechen. Obwohl also der Gang der Dipolmomente gleichartig ist und damit die obige Annahme zu bestätigen scheint, so sind offensichtlich doch Unterschiede bezüglich der Ladungsverteilung in den verschiedenen N-Methyl-borazanen erkennbar.

In Bor-Stickstoff-Verbindungen beansprucht die Natur dieser Bindung ein besonderes Interesse und Kenntnisse über das Bindungsmoment der B-N-Bindung wären wünschenswert. Um dieses Bindungsmoment berechnen zu können, muss man, unter der Voraussetzung von Tetraedersymmetrie, die Bindungsmomente

der H-N-, R-N- und H-B-Bindung kennen. Es erscheint uns jedoch nicht möglich, das B-N-Bindungsmoment aus den vorliegenden Daten zu berechnen, da das Bindungsmoment einer tetraedisch hybridisierten BH_3 -Gruppe nicht direkt beobachtet werden kann.

Zieht man jedoch die Bindungsmomente der R-N- und H-N-Bindungen vom Gesamtdipolmoment der Borazane ab, so erhält man zwar nicht das B-N-Bindungsmoment, wohl aber das Gruppenmoment der $\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ -Gruppe. Da diese Gruppe in den untersuchten Verbindungen als konstantes Bauelement vorhanden ist, so dürfte eine Änderung dieses Gruppenmomentes im wesentlichen durch die Änderung des B-N-Bindungsmomentes bedingt sein. Dies ist die Grundlage zu Betrachtungen über die Ladungsverteilung und Stärke der B-N-Bindung in den N-Methyl-borazanen.

Zur Berechnung des $\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ -Gruppenmomentes gingen wir von der Voraussetzung aus, dass die N-Alkyl-borazane eine über eine Ecke verbundene Doppeltetraederstruktur besitzen. Hieraus folgt, dass im Falle der symmetrischen N-alkyl-borazane, nämlich $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ und $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, die Dipolachse mit der Bor-Stickstoff-Bindungsachse zusammenfällt. Beim N-Monomethyl- und N-Dimethylborazan kann das nicht mehr der Fall sein, da die Resultierende der N-R- und N-H-Partialmomente von der B-N-Achse abweicht.

Um zu überprüfen, welche Fehler in die Betrachtung eingehen, wenn man eine strenge Tetraedersymmetrie annimmt, haben wir aus den Dipolmomenten des Ammoniaks und des Trimethylamins die Dipolmomente des Mono- und Dimethylamins berechnet. Wir erhielten dabei für das Monomethylamin den Wert 1,20 DEBYE und für das Dimethylamin ein Dipolmoment von 0,94 DEBYE. In beiden Fällen liegen die auf diese Weise berechneten Momente um 0,08 DEBYE niedriger als die gemessenen Werte. Diese Abweichung ist ohne Zweifel auf die nicht ideale Tetraedersymmetrie der betreffenden Methylamine zurückzuführen.

Zieht man nun die Partialmomente der NMe- und N-H-Bindung vektoriell vom Gesamtdipolmoment der N-Methyl-borazane ab, so erhält man die folgenden Gruppenmomente:

Gruppenmoment $\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ (in DEBYE) der N-Methyl-borazane

$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	$\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	$\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$
3,8	3,9	4,0	(4,1)

Ersetzt man also die H-Atome im Borazan $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ durch Methylgruppen, so wird das Gruppenmoment der $\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ -Gruppe pro eingeführte Methylgruppe um 0,1 DEBYE kleiner. Aus dieser Abstufung kann man für das Dipolmoment der $\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ -Gruppe im Borazan $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ ein Gruppenmoment von 4,1 DEBYE ab-

schätzen. Aus diesen Gruppendifolmomenten folgt, dass die Stärke der koordinativen Bor-Stickstoff-Bindung vom Trimethyl-borazan zum Borazan hin zunimmt. Sie geht damit also nicht konform mit der Basizität der Methylamine und des Ammoniaks. Interessant ist hier der Vergleich mit den homologen Trimethylboraddukten $R_3-NH_n-B(CH_3)_3$. Die Stabilität dieser Verbindungen nimmt nach H.C. BROWN, H. BARTOLOMAY und M.D. TAYLOR⁴ in der Reihe Me_2HN-BH_3 , $MeHN_2-BH_3$, Me_3N-BH_3 , H_3N-BH_3 ab. Gegen die Lewis-Säure BMe_3 zeigen die Methylamine auf Grund der ausgeprägteren sterischen Effekte ein anderes Verhalten als gegenüber der Lewis-Säure BH_3 .

Für das Dipolmoment des H_3N-BH_3 kann man auf Grund des abgeschätzten Moments für $N-BH_3$ in dieser Verbindung und des Partialmomentes der N-H-Bindung im Ammoniak ein Gesamtdipolmoment von 5,55 DEBYE erwarten. J.H. WEAVER, S.G. SHORE und R.W. PARRY³⁵ bestimmten das Dipolmoment dieser Verbindung in Dioxan zu 4,9 DEBYE. Dieser gemessene Wert weicht also beträchtlich von unserem näherungsweise berechneten Wert ab. Da der gemessene Wert niedriger liegt als der für N-Monomethyl-borazan von uns gemessene, obgleich man ein grösseres Dipolmoment für das H_3N-BH_3 zu erwarten hat, können wir diese Diskrepanz nur darauf zurückführen, dass das Dipolmoment des Borazans durch die Assoziation mit dem Lösungsmittel Dioxan kleiner wird. Da das H_3N-BH_3 in Benzol unlöslich ist, war es uns nicht möglich, sein Dipolmoment in diesem Lösungsmittel zu bestimmen.

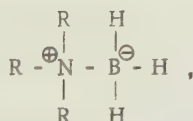
d) Diskussion der Assoziationserscheinung der N-Alkyl-borazane in unpolaren Lösungsmitteln

Der Gang der Dipolmomente bei den N-Methyl-borazanen bestätigt zunächst unsere Annahme, dass die Assoziation im unpolaren Lösungsmittel einer Dipolassoziation zugeschrieben werden kann. Hierfür sprechen die hohen Dipolmomente und die starke Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Molekulargewichte. Es überrascht zunächst, dass die Erniedrigung des Dipolmomentes von 5,19 DEBYE (N-Monomethyl-borazan) auf 4,45 DEBYE (N-Trimethyl-borazan), also ein Absinken um 0,74 DEBYE-Einheiten zur Folge hat, dass das Assoziationsbestreben, welches beim N-Monomethyl-borazan sehr stark ausgeprägt ist, beim N-Trimethyl-borazan nahezu völlig verloren geht und nur mehr bei relativ hohen Konzentrationen zu beobachten ist. Als Vergleich sei auch das Dipolmoment des N-t-Butyl-borazans angeführt, das mit 4,64 DEBYE nur wenig grösser als das des N-Trimethyl-borazans ist, jedoch immer noch rasch zu "dimeren" Molekeln assoziiert. Man kann also nicht das Dipolmoment des N-Trimethyl-borazans allein als ausschlaggebenden Faktor für die Assoziation ansehen. Offenbar - und das ist anzunehmen - besteht auch bei dem N-Trimethyl-borazan die Tendenz zu einer Assoziation, der jedoch sterische Faktoren entgegenwirken.

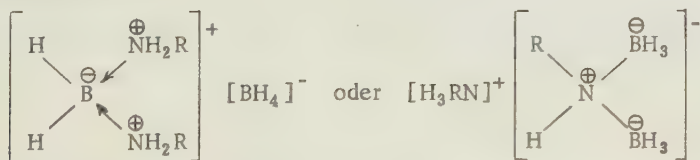
Mit stärkerer Umhüllung des Stickstoffatoms in den Borazanen durch Alkylgruppen, sowohl der Zahl als auch der Kettenlänge nach, nimmt der Abstand, bis zu dem sich zwei Borazanmoleküle nähern können, merklich zu. Die Kraft, mit der sich zwei Dipole gegenseitig anziehen, ist bekanntlich $K = k' \cdot e^2 / r^2 \cdot r'^2$, wobei r den Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte des Dipols, r' den Abstand, auf den sich zwei Dipolmoleküle nähern können, bedeutet. Nun wird mit steigender Zahl der Alkylgruppen am Stickstoffatom der Abstand r' rasch grösser, so dass die dipolare Anziehungskraft sinkt. Bleibt die Zahl der Alkylgruppen konstant und ändert sich lediglich die Kettenlänge, so gibt es, bei gehinderter Rotation, immer noch eine günstige räumliche Anordnung für ein dimeres Assoziat, so dass die Einstellung eines bestimmten "Dimerisationsgleichgewichtes" bei Verbindungen mit kurzer Alkylkette eine kleine Konzentration, bei Verbindungen mit längerer Alkylkette oder auch stärker verzweigter Alkylkette, eine höhere Konzentration erfordert.

e) Infrarot-Spektren der Borazane

Das Postulat, dass die Dimerisation der N-Alky-borazane auf einer Dipol-assoziaton beruhe, konnte durch Messung der Dipole geklärt werden. Für N-Alkyl-borazane hat man eine einfache Struktur zu erwarten



während Formen wie



die man für die "Dimeren" aufstellen kann, auf Grund der obigen Untersuchungen weitgehend ausgeschlossen werden können. IR-spektroskopische ^{†)} Untersuchungen sollten weitere Aufschlüsse über die Struktur dieser Verbindungen geben.

^{†)} Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 21 Spektrographen als Kaliumbromidpresslinge, die Flüssigkeiten als Film zwischen zwei Natriumchloridplatten aufgenommen. Herrn Dr. I. UGI und Herrn Dr. H. P. FRITZ danken wir für die Aufnahmen der Spektren herzlich.

H. BEYER² konnte bei der qualitativen Auswertung der IR-Spektren der Alkaliboranate und der N-Monoalkyl-borazane eine Ähnlichkeit der B-H-Schwingungsfrequenzen feststellen.

Ein Vergleich mit Literaturwerten ergab eine wenig befriedigende Übereinstimmung der IR-Schwingungsspektren der festen Alkaliboranate und der Raman-Spektren der in flüssigem Ammoniak gelösten Boranate bezüglich der B-H-Valenzfrequenzen. Es ist leider noch nicht bekannt, welchen Einfluss das Lösungsmittel, auf Grund polarisierender Effekte, auf die B-H-Schwingung ausübt. Die Verschiebungen, sowohl der asymmetrischen als auch der symmetrischen B-H-Frequenz, sind sehr klein und gehen nicht konform mit der Zunahme des "Salzcharakters" der Alkaliboranate.

B-H _{as} :	LiBH ₄	2220,	NaBH ₄	2215,	KBH ₄	2218
B-H _{sy} :		2368		2360		2370

Die B-H-Deformationsschwingungen stimmen jedoch mit den Werten TAYLORS^{3,4} recht gut überein.

Die wichtigsten Frequenzen der IR-Spektren der Borazane sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Eine qualitative Auswertung der IR-spektroskopischen Daten ergibt die in der Tabelle auf Grund von Literaturangaben zugeordneten Schwingungen (1. Spalte). Die Verschiebung der N-H- und C-H-Valenzschwingungen wird zunächst nicht weiter betrachtet. Viel wichtiger sind die Änderungen der B-H-Schwingungsfrequenzen (ν_3) in Abhängigkeit von den Alkylresten. Die langwelligste Schwingung mit 2210 cm^{-1} findet sich im Borazan $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$, die in den Frequenzbereich der B-H-Schwingungen der Boranate fällt. In der Tabelle 6 ist die Abhängigkeit der asymmetrischen B-H-Valenzschwingungsfrequenz von der Kettenlänge der Alkylreste angeführt.

Tabelle 3

IR-Spektren der N-Monoalkyl-borazane, $\text{RH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

R = Zuordnung	H	Me	Ät	Pr	i-Pr	Bu	t-Bu
CN				686	685		688
		700				713	
	727	745		749		724	
	782	800	792			796	795
					830	824	
CH		895	873	875	910	905	885
BH		950	960	932	947		947
				972	978		978
CN	1005	1028	1005	1007	1007	1030	1010
	1067		1045	1061		1052	1051
		1110				1100	
BH	1129	1134	1108	1125	1113	1124	
					1135		
					1155		
BH	1164	1170	1167	1170	1170	1170	1160
		1180				1179	1195
		1202				1248	
BN		1260	1275	1275	1290	1280	
				1305		1300	
		1325		1342	1350	1338	1337
	1382		1362		1372	1375	1372
CH		1424	1385	1393	1392	1404	1403
		1457	1450	1464	1466		
		1470	1466	1475	1475	1470	1473
NH ₂	1600	1600	1585	1585	1575	1598	1585
		2005	2005	2030	2005		2005
		2065					
NH + BH	2105	2105	2105	2100	2120	2090	2100
							2160
BH ν_3	2210	2260	2240	2290	2245	2278	2245
2 (BH)	2285	2305	2280	2305		2295	
BH	2360	2360	2340	2378	2355	2360	2355
CH		2935	2930	2880	2845	2858	2530
		2955	2970	2970	2935	2940	2930
NH	3170	3140	3190	3140	3090	3138	3040
	3280	3240	3270	3270	3200	3220	3175

Tabelle 4

IR-Spektren der N-Dialkyl-borazane, $R_2\overset{\oplus}{N}H-\overset{\ominus}{B}H_3$

R = Zuordnung	Me	Ät	Pr	i-Pr	Bu	i-Bu	i-Bu
CN	713		753		738		743
		790		790		804	789
	813	813					
CH				824	840	824	838
						855	855
CH				905	890	890	
BH	925	925	940			926	928
	974		975			970	990
CN	1013	1013	1013	1010	1010	1016	1018
	1033	1033	1030		1028		1040
	1068	1065	1072		1081	1071	
BH	1134	1115	1122	1125	1114	1130	
	1152				1150		1150
BH	1168	1172	1170	1165	1170	1167	
				1187			1187
	1192					1194	
							1220
BN	1245	1255	1226	1250	1252	1242	1250
						1266	
		1294	1294		1297	1293	1290
	1310		1320	1311		1311	
				1353	1353	1338	
	1378					1370	1372
CH	1403	1394	1392	1393	1388	1390	1392
	1418	1423	1429	1428	1428		
	1434	1460	1468		1465		1452
	1475	1478	1478	1480	1475	1471	1489
			1515			1492	
	2056	2050					
NH + BH	2100	2100	2110	2085	2070	2084	2100
							2200
BH ν_3	2280	2285	2277	2285	2278	2272	2279
2 (BH)	2300		2340	2360	2324	2335	2340
BH	2378	2380	2380	2380	2378	2380	2380
CH	2878	2925	2877	2870	2872	2890	2925
					2932		
CH	2965	2990	2957	2970	2970	2980	2978
	3008						
NH	3228	3220	3217	3220	3220		

Tabelle 5
IR-Spektren der N-Trialkyl-borazane, R_3N-BH_3

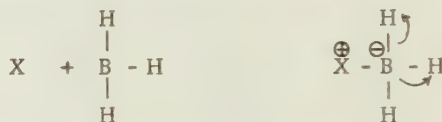
R = Zuordnung	Me	Ät	Me ₂ C ₆ H ₁₁	(PhC ₂ H ₄) ₂ N-BH ₃
CN	673	670	670	667
		692	711	697
		741		
		766	778	
		795	798	
	847	801		
			845	844
		868	860	
			877	
CH	915	893	891	890
				895
			906	917
			930	
		965		950
CN	1001		992	
		1015	1018	
		1029	1031	1036
		1043	1055	1066
		1046	1080	1088
BH	1117	1107	1116	1106
			1152	
BH	1166	1162	1165	1167
		1180	1193	
			1209	
			1238	
			1260	1248
BN	1340	1300	1278	1278
		1330	1318	
		1349	1333	1329
			1355	
			1365	1372
		1385	1390	
			1410	
CH	1402			
	1460	1447	1450	1455
NH ₂	1480	1457	1470	1468
				1591
				1810
				1887
				1962
	2066	2080	2082	2075
	2160	2158	2167	
BH γ_3 2 (BH)	2273	2262	2278	2280
	2315	2320	2315	2306
	2364	2360	2362	2380
			2675	
CH	2920	2922	2876	
			2943	2940
				2978
			3040	3040
NH				3164
				3230

Tabelle 6

Abhängigkeit der asymmetrischen B-H-Schwingung von dem Alkylrest

R	Me	Ät	Pr	i-Pr	Bu	i-Bu	t-Bu
$\text{RH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	2260	2240	2290	2245	2278		2245
$\text{R}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	2280	2285	2277	2285	2278	2272	2179
$\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$	2273	2262					

Man erkennt, dass im allgemeinen die Frequenzen der N-Monoalkyl-borazane niedriger liegen als die der N-Trialkyl-borazane. Da bei einer Zunahme der Ladungsübertragung auf das Boratom die B-H-Bindung stärker polarisiert wird, geht mit ihr eine Verlängerung des Bindungsabstandes bzw. eine Abnahme der Bindungsstärke einher:



Im IR-Spektrum gibt sie sich durch eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zu erkennen. Ihre Lage ist somit ein direktes Mass für die Grösse des B-N-Dipols. Erstaunlich ist, dass die kleinste Ladungsübertragung bei den N-Dialkyl-borazanen erfolgt, obgleich die Dialkylamine im allgemeinen stärkere Basen als die entsprechenden Mono- und Trialkylamine sind.

Welche Einflüsse die Basenstärke hat, lässt sich nicht ohne weiteres voraussagen. Es dürften hier sterische Effekte (F- und B-Spannung) in grösserem Masse von Bedeutung sein. Welche Wirkung solche Effekte haben können, wird dadurch ersichtlich, dass das sterisch nicht gehinderte $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ eine um $50\text{-}70\text{ cm}^{-1}$ niedrigere B-H-Schwingungsfrequenz aufweist als die sich von weit stärkeren Basen ableitenden N-Alkyl-borazane.

Werden nur die N-Monoalkyl-borazane verglichen, dann lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Basenstärke die B-H-Schwingungsfrequenz abnimmt. Inwieweit man hier diese Annahme auf die N-Di- und N-Trialkyl-borazane anwenden kann, steht noch in Frage. Mit Hilfe der Dipolmessungen konnte nämlich gezeigt werden, dass mit Zunahme der Zahl der Alkylreste das Dipolmoment kleiner wird, entsprechend einer Abnahme der Ladungsübertragung. Aus der Lage der B-H-Frequenzen folgt jedoch eine kleinere Übertragung bei den N-Dialkyl-borazanen, im Gegensatz zu den Dipolmessungen.

Die B-H-Deformationsschwingungsfrequenzen liegen bei allen Borazanen und auch den Boranaten in einem engen Frequenzbereich.

Eine Zuordnung der B-N-Frequenzen erfolgte auf Grund der Annahme, dass die B-N-Schwingung beim Übergang von den Trialkyl- zu den Monoalkyl-borazanen, insbesondere vom N-Mono-methyl-borazan zum $\text{H}_3\text{N}^+-\text{BH}_3^-$ zunehmen müsse, da infolge der Massenabnahme und der sterischen Hinderung der B-N-Abstand kleiner werden sollte. Wegen der Polarität der B-N-Bindung sollte man eine starke Bande erwarten. Man kann somit durch Intensitätsbetrachtung der im möglichen Frequenzbereich auftretenden Banden die B-N-Frequenz zuordnen.

Wie wir aus der Tabelle 7 entnehmen, ändert sich die B-N-Frequenz nur bei den N-Dialkyl-borazanen wenig. Um aber genaue Auskunft über die Lage der B-N-Frequenz und über die Bindekraft der B-N-Bindung aus den Daten geben zu können, müsste man erst eine mathematische Analyse der IR-Spektren durchführen.

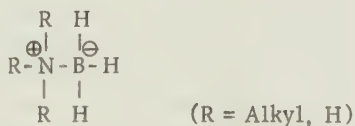
Tabelle 7

Frequenzen der B-N-Bindung in den N-Alkyl-borazanen



Borazan	NH ₃	Me	Ät	Pr	i-Pr	Bu	i-Bu	t-Bu
	1382							
n = 1		1260	1275	1275	1290	1248		1337
n = 2		1245	1255	1226	1250	1252	1242	1250
n = 3		1255	1300					
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₁ N ⁺ -BH ₃ ⁻		1260						
(PhC ₂ H ₄) ₂ N ⁺ -BH ₃ ⁻		1248						

Das IR-Spektrum von N-Trimethyl-borazan stimmt befriedigend mit dem von B. PRICE ²⁴ überein. Die Untersuchung unserer Spektren deutet auf eine einfache Struktur der Borazane gemäss



hin.

Wir konnten stets die drei B-H-Frequenzen im Bereich von 2200 bis 2400 cm⁻¹ beobachten. Die von uns in Frage gestellten beiden anderen Strukturen können wir ausschliessen, da dann neue B-H-Schwingungsfrequenzen oder starke Änderungen der Intensitäten der B-H-Frequenzen auftreten müssten. Über die Formulierung I (Diammoniakat des Diborans) werden wir in Abschnitt III berichten.

Für die Struktur II fanden wir beim N-Trimethyl-borazan keine Valenzschwingung, die einem Alkylammoniumsalz entsprechen würde.

2. Chemische Eigenschaften der N-Alkyl-borazane

Die chemischen Eigenschaften der N-Alkyl-borazane sind bislang wenig untersucht worden. Da wir N-Alkyl-borazane des Typs $R_3\text{-}_n\text{H}_n\text{N}^+\text{-BH}_3^-$ untersuchten, ergeben sich ganz allgemein vier Gruppen chemischer Reaktionen: thermische Zersetzung der Borazane zu Borazenen oder Borazolen, Reaktionen an der B-H-Bindung, Reaktionen an der N-H-Bindung und Reaktionen an der B-N-Bindung.

a) Hydrolyse der N-Alkyl-borazane

Durch die Blockierung der Lücke des Boratoms im Boran, BH_3 , durch einen Elektronendonator wird die B-H-Bindung der Borane wesentlich unempfindlicher gegenüber dem Angriff des Wassers. Wie wir aus dem Kapitel I 1 c ersehen können, sind die Borazane in destilliertem Wasser ohne Zersetzung löslich. Das Verhalten der Borazane entspricht in dieser Hinsicht dem der salzartigen Metallboranate $\text{Me}[\text{BH}_4]$.

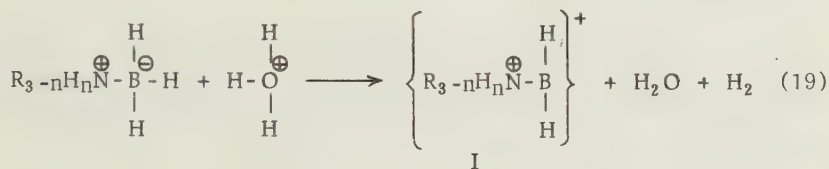
Im alkalischen Medium sind die Borazane völlig beständig. Hingegen bewirken Säuren eine raschere Zersetzung der Borazane unter Wasserstoffentwicklung gemäss



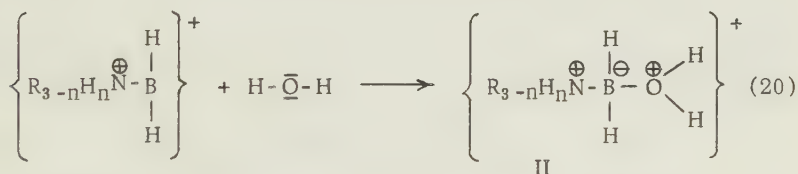
eine Reaktion, die man als Analysenmethode heranziehen kann. Jedoch zeigt sich hierbei, dass bei dieser Umsetzung die Säurekonzentration bei der Hydrolyse der N-Di- und N-Trialkyl-borazane eine gewisse Rolle spielt. Während die N-Monoalkyl-Verbindungen sich schon in 0,1n Säure quantitativ zersetzen, entwickeln die N-Dialkyl-borazane Wasserstoff erst mit halbkonzentrierten Säuren. Die N-Trialkylderivate werden nur von konzentrierten Säuren, wie z.B. konzentrierter HCl oder 48proz. H_2SO_4 zerstört. Bei dieser Reaktion wird ersichtlich, dass der sterische Einfluss bei diesen Substanzen recht beträchtlich ist, denn N-Cyclopentatrien-borazan wird im Gegensatz zum N-Trimethyl-borazan von verdünnter Säure angegriffen.

Da in alkalischem Medium die Borazane nicht zersetzt werden, ist es wahrscheinlich, dass der erste Schritt der Hydrolyse in der Ablösung eines Hydridanions unter Einfluss eines H_3O^+ -Ions besteht. Für den Reaktionsverlauf kann man für alle Borazane folgenden Mechanismus annehmen:

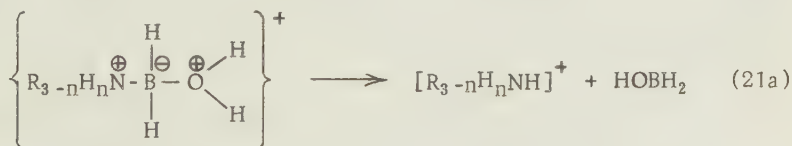
Zunächst erfolgt die Abspaltung eines Hydridanions unter der Polarisierung des H_3O^+ -Ions:



Nun lagert sich in die Elektronenlücke des Borazylkations I ein Molekül Wasser an:



Aus dem Kation II kann nun ein Alkylammonium abgestossen werden (21a) so dass eine Hydrolyse des HOBH_2 eintreten kann (21b).



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrolyse besteht höchstwahrscheinlich in der Ablösung eines Hydridions von dem Borazan.

Auf Grund der Isosterie zwischen den Alkanen $\text{RH}_2\text{C-CH}_3$ und den N-Alkylborazanen $\text{RH}_2\text{N-BH}_3$ kann man das als Zwischenprodukt auftretende Ion $[\text{RH}_2\text{N-BH}_2]^+$ in Analogie zum $(\text{RH}_2\text{C-CH}_2)^+$ = Alkyl als Borazylion bezeichnen.

b) Reduktion funktioneller organischer Gruppen durch N-Alkyl-borazane

Bei den Untersuchungen über die Reduktionskraft der N-Alkyl-borazane war eine recht hohe selektive Wirkung auf funktionelle organische Gruppen zu erwarten. Im Gegensatz zu den Metallboranaten und zum Lithiumalanat, die heute eine stetig anwachsende Verwendung⁹ als Reduktionsmittel finden, lösen sich die Borazane auch in aromatischen und polaren organischen Lösungsmitteln,

wie Benzol oder Chloroform, so dass im Gegensatz zu LiAlH_4 und LiBH_4 Reduktionen mit Borazanen in diesen Lösungsmitteln in homogener Phase durchgeführt werden können.

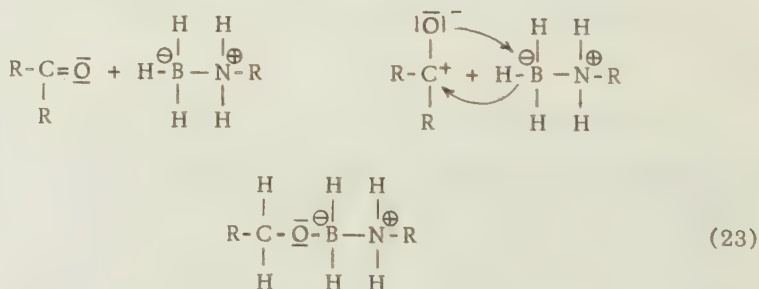
In der Literatur finden wir nur wenige Hinweise ^{16, 30} über die Reduktionswirkung der N-Alkyl-borazane. Eingehender untersucht wurden der Hydroborierungsreaktion analoge Umsetzungen von N-Trialkyl-borazanen mit Olefinen bei erhöhter Temperatur von R.KÖSTER ¹⁷ und E.C. ASHBY ¹, die nach



zu formulieren sind. Bei Verwendung von Diolefinen entstehen ringförmige Bor-kohlenwasserstoffe. Wir konnten durch Umsetzungen der N-Alkyl-borazane mit typischen Vertretern polarer organischer Gruppen, insbesondere Carbonylgruppen, die Reduktionskraft der Borazane abschätzen und dadurch mit anderen Hydriden vergleichen.

α) Reduktion von Carbonylfunktionen

Bei der Einwirkung von Alkyl-borazanen auf Aldehyde und Ketone konnte H. BEYER ² die entsprechenden Alkohole in guten Ausbeuten erhalten. In Analogie zu den Alkaliboranaten ist der Reaktionsverlauf so anzunehmen, dass ein Hydridanion an der polarisierten Form der Carbonylgruppe angreift, wie dies im nachstehenden Schema wiedergegeben wird:



Man sollte erwarten, dass dieser Prozess so oft vor sich geht, bis alle Hydridwasserstoffatome abreagiert haben. Dies ist jedoch nicht immer der Fall.

Im wesentlichen entsprechen die N-Alkyl-borazane bezüglich ihrer Reduktionskraft dem Natrium- und Kaliumboranat.

Bei der Reduktion von p-Chinon und Benzoylchlorid mit N-Alkyl-borazanen in Äther beobachteten wir Niederschläge. Wir nahmen an, dass es sich um Zwischenprodukte der Reduktionsreaktion handelt, die einen Einblick in den Reaktionsverlauf gestatten. Aus diesem Grunde haben wir an diesen Beispielen die Reduktionsreaktionen näher untersucht.

β) Reduktion von p-Chinon mit N-Alkyl-borazanen

Wir führten Reduktionsversuche von p-Chinon mit N-t-Butyl-, -Monomethyl-, -Monoäthyl-, -Dimethyl- und -Trimethyl-borazan durch. In allen Fällen konnten wir bei der Hydrolyse als Reduktionsprodukt Hydrochinon erhalten. Werden die Versuche in Benzol oder Äther durchgeführt, so treten farblose Niederschläge auf. Da wir bei der Reaktion weder Gasentwicklung (Wasserstoff), noch freies Amin feststellen konnten, vermuteten wir, dass es sich hier um Endprodukte der Reduktion handelt.

Man erhält bei der Reaktion (26) das Äthylaminaddukt des Tris-p-hydroxyphenyloxyborans, $B(OC_6H_4OH)_3$, nach Gleichung 27-29 die Aminaddukte des Bis-p-hydroxyphenyloxyborans (Versuche 13, 14, vgl. auch H. BEYER ²).

Um diese Befunde zu sichern, haben wir versucht, die Addukte aus den Komponenten darzustellen. Das Tris-p-hydroxyphenyl-oxyboran erhielten wir bei der Umsetzung von Bortrichlorid mit Hydrochinon in Tetrachlorkohlenstoff ² nach



Dieses Produkt reagiert in ätherischer Lösung mit Äthylamin zu N-Monoäthyl-B-tris-p-hydroxyphenyloxy-borazan im Sinne der Gleichung ²



und ist mit dem nach (26) dargestellten identisch.

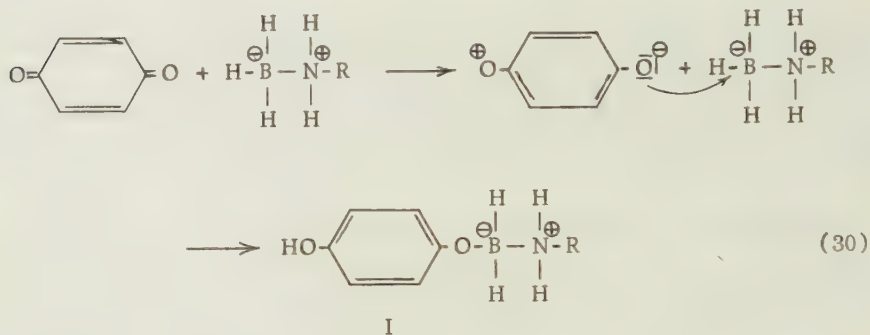
Andere Amine, nämlich (t-BuNH₂ ²) MeNH₂ führten nicht zu Anlagerungsverbindungen (Versuch 15).

Aus den Ausbeuten und Analysenergebnissen konnten wir auf den Reaktionsverlauf Rückschlüsse ziehen und die Umsetzungen wie folgt formulieren:



Im Gegensatz zu unseren Erwartungen fanden wir, dass N-Monomethyl- und Mono-t-butyl-borazan nur zum Bis-p-hydroxyphenyloxy-borazan reagierten, während sich N-Trimethyl-borazan mit Chinon in siedendem Äther (34°C) kaum umsetzte. Wir nehmen an, dass in den zuletzt genannten Fällen sterische Einflüsse die Reduktionswirkung der dritten B-H-Bindung verhindern (Versuch 16).

Für die Reduktion von p-Chinon nehmen wir an, dass diese im Sinne der Gleichung

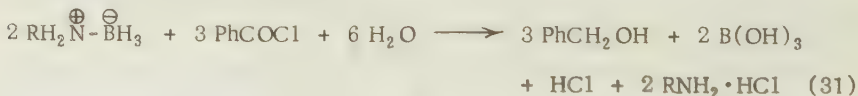


verläuft. Über die Hydridwanderung selbst können keine Aussagen gemacht werden. Dieser Prozess der Hydridübertragung erfolgt zwei- oder dreimal bei den oben genannten Umsetzungen.

Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen folgt, dass sowohl die Stöchiometrie der Umsetzung, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion durch Art und Zahl der Alkylgruppen am Stickstoffatom der N-Alkyl-borazane beeinflusst werden kann.

f) Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Alkyl-borazanen

Um Säurechloride zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren, benötigt man formell zwei Hydrid-Ionen. In der Annahme, dass alle B-H-Bindungen der N-Alkyl-borazane reduktiv wirksam seien, sollten sich 2 Mol Borazan mit 3 Mol Säurechlorid wie folgt umsetzen:



Wie sich jedoch bei der Umsetzung in Äther zeigte, verläuft die Reaktion nicht quantitativ. Erst nach Zusatz eines Borazan-Überschusses konnte die Reduktion des Benzoylchlorids zum Benzylalkohol quantitativ geleitet werden. Also ist nur ein Teil der B-H-Bindungen der Borazane reduktionsaktiv.

Ferner konnten wir feststellen, dass nur bei den N-Monoalkyl-borazanen unlösliche Zwischenprodukte auftreten, während dies bei den N-Dialkyl-borazanen nicht der Fall ist (Versuch 17).

Um genauere Angaben über die stöchiometrischen Verhältnisse der Reduktionsreaktionen machen zu können, führten wir mit N-Mono-t-butyl-borazan

Versuche in verschiedenen Molverhältnissen durch. In folgender Tabelle sind die Versuche zusammengefasst (Versuch 18).

Tabelle 8

Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Mono-t-butyl-borazan

Einsätze in			Niederschlag	Ausbeuten in %		
N-t-Butyl- borazan g	Benzoyl- chlorid g	Molver- hältnis	Ausbeute in g	bezügl. Borazan	bezügl. Benzoyl- chlorid	bezügl. Gesamt- menge
1,64	5,30	1 : 2	1,40	85,3	26,4	20,2
1,84	4,45	2 : 3	1,70	92,4	38,2	27,1
2,25	3,64	1 : 1	1,85	82,4	50,7	31,4
3,38	3,66	3 : 2	2,84	84	78,1	40,6
3,16	2,56	2 : 1	2,51	79,4	98,0	43,9
3,14	1,69	3 : 1	2,05	64,9	121,1	42,4

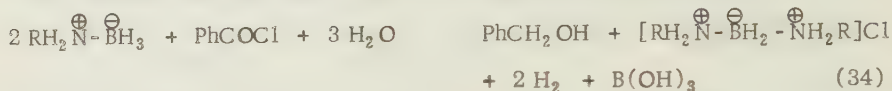
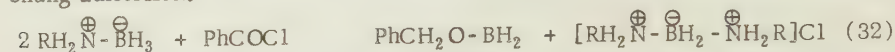
Durch IR-spektroskopische Untersuchung der Niederschläge konnten wir deren Identität sichern. In ihnen befindet sich keine aromatische Gruppe, wie dies H. BEYER² schon früher beobachtete. Die Analysen ergaben für alle Substanzen die Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_2\text{t-Bu}$. Der Schmelzpunkt ist $181^\circ\text{--}182^\circ$.

Wie wir später in Kapitel III und IV näher ausführen, besitzt diese Verbindung die Struktur $[\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{B}}(\overset{\oplus}{\text{NH}_2\text{t-Bu}})_2]\text{Cl} \cdot ^+)$

Aus der vorhergehenden Tabelle können wir entnehmen, dass beim Molverhältnis Benzoylchlorid : Borazan = 1 : 2 eine vollständige Reduktion des Benzoylchlorids zu Benzylalkohol eintritt. Nach Abtrennen des Niederschlages liess sich der Benzylalkohol nach Hydrolyse des Filtrates isolieren. Bei der Hydrolyse wird eine beträchtliche Menge Wasserstoff frei. Da weder die N-Alkyl-borazane noch der gebildete Niederschlag mit Wasser reagieren, muss ein Teil der B-H-Komponente in einem anderen Bindungszustand wahrscheinlich an dreibindiges Bor gebunden vorliegen.

[†]) Verbindungen dieses Typs, $[\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{B}}(\overset{\oplus}{\text{NRH}_2})_2]\text{Cl}$, nennen wir N-Alkyl-borazyl-alkylammonium-chloride.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse lässt sich folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



Wie die Reaktion exakt abläuft, können wir nicht mit genügender Sicherheit angeben, da wir den ersten Reaktionsschritt nicht feststellen können.

Bei der Reaktion von Säurechloriden mit N-Alkyl-borazanen besteht der erste Schritt sicher in dem Angriff des Hydridions auf das C⁽⁺⁾-Atom der COCl-Gruppe. Jedoch ist der weitere Weg A zunächst ein α-Halogenäther, der nach Anlagerung der nun aktiven Carbonylgruppe an die Elektronenlücke des Borazyliums entsteht und dann mit einem zweiten Borazan-Molekül Halogen durch Hydrid austauscht. Andererseits würde nach Weg B Benzaldehyd und Halogen-borazan durch Hydrid-Halogen austausch entstehen. Der Aldehyd würde sodann mit dem zweiten Borazan-Molekül weiterreagieren.

Schliesslich reagiert das sowohl auf A und B entstandene B-Mono-halogen-borazan mit dem Amin des Benzyloxy-borazans unter Bildung von Benzyloxy-boran und $[(\text{RH}_2\text{N}^{\oplus})_2\text{BH}_2]^{\ominus}\text{Cl}$. In folgender Übersicht (S. 33) seien die Reaktionswege skizziert:

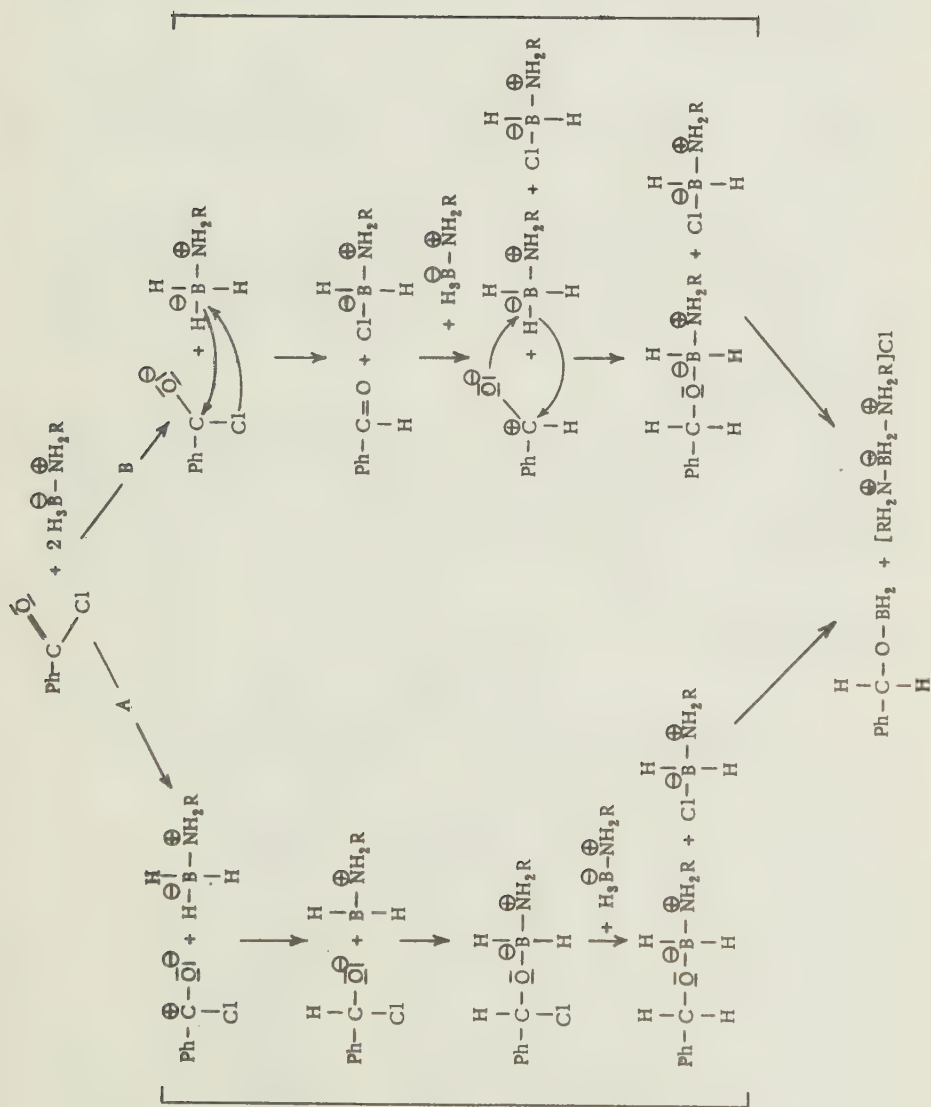
Bei unseren Untersuchungen konnten wir keinen Aldehyd abfangen, so dass Reaktionsweg B weniger wahrscheinlich als Weg A ist.

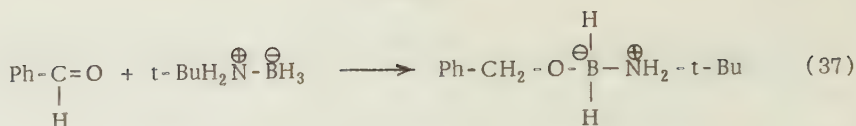
Einen weiteren Hinweis für diesen Reaktionsverlauf konnten wir durch die Umsetzung von t-Butylamin mit dem im ätherischen Filtrat befindlichen Benzyloxy-boran zum Anlagerungsprodukt nach Gleichung



bringen. Diese Substanz ist wenig beständig und schmilzt bei 25°C (Versuch 19).

Um die Identität dieser Verbindung zu sichern, synthetisierten wir sie auf einem von (36) unabhängigen Weg durch Reduktion von Benzaldehyd mit N-Mono-t-butyl-borazan im Molverhältnis 1 : 1. Wir erhielten dabei nach





die gesuchte Substanz, deren Schmelzpunkt und IR-Spektrum mit der nach (36) dargestellten identisch ist (Versuch 20).

Die Reduktion des Benzoylchlorides durch N-Monoalkyl-borazan verläuft nicht nach der erwarteten Stöchiometrie vgl. Gl. 31, sondern nur unter Ausnutzung von 2 B-H-Bindungen (vgl. G. 34) je 2 Moleküle N-Monoalkyl-borazan, wobei sich Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_2\text{R}$ bilden (Versuche 61, 64).

c) Reduktion einiger Übergangsmetallchloride durch N-Alkyl-borazane

Wie H. BEYER² feststellte, wirken N-Monoalkyl-borazane im wässrigen neutralen Medium als sehr schwache Reduktionsmittel. Im sauren Gebiet ist ihre Reduktionskraft zwar stärker, doch ist die Reduktion von einer Wasserstoffentwicklung begleitet.

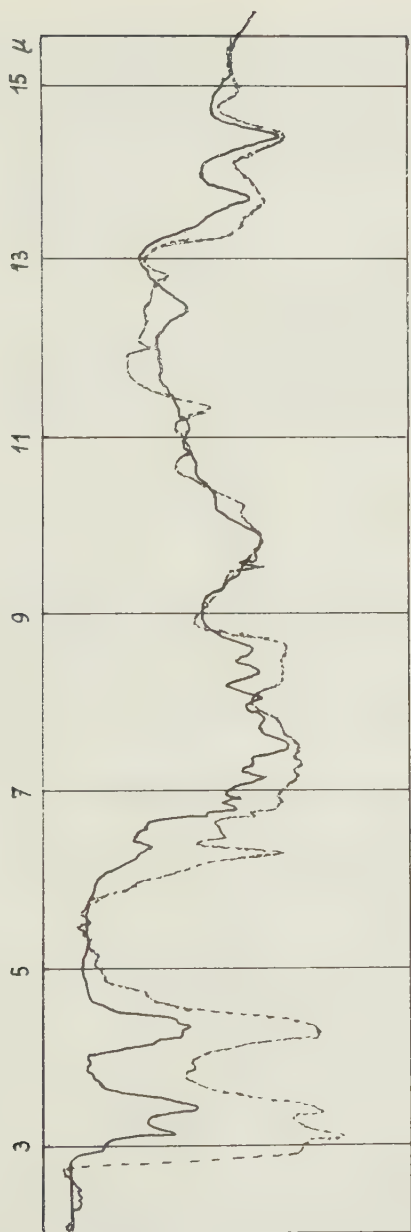
Um die Frage zu prüfen, ob höherwertige Chloride der Übergangsmetalle durch N-Alkyl-borazane zu niedrigeren, definierten Wertigkeitsstufen reduziert werden, haben wir einige typische Vertreter dieser Klasse mit N-Trimethyl-, N-Dimethyl- und N-Monomethyl-borazan in Benzol bei Rückflusstemperatur umgesetzt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Versuche 21-32):

Tabelle 9

Reduktion von Übergangsmetallchloriden mit N-Alkyl-borazanen

Element	Wertigkeit	
	vor der Reduktion	nach der Reduktion
Cu	II	I
Zn	II	II
Ti	IV	III
Zr	IV	IV
V	V	IV
Nb	V	II
Cr	VI	III
W	VI	II
Fe	III	II
Co	II	II



— = Produkt nach Gleichung 36

- - - = Produkt nach Gleichung 37



Man ersieht hieraus, dass ausser bei den Chloriden des Zn, Zr und Co die Reduktion zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe des Elementes, niemals aber bis zum Element selbst führt. Bei wesentlich höheren Temperaturen kann unter Umständen die Reduktion bis zur Nullwertigkeit des Elementes fortschreiten. Entscheidend für den Eintritt einer Reaktion scheint der die Reduktion einleitende Hydrid-Chlorid-Austausch zu sein.

α) Reduktionen mit N-Trimethyl-borazan

Es stand zu erwarten, dass die Untersuchung der Reduktion mit N-Trimethylborazan einen Einblick in den Reaktionsverlauf gestattet, da Nebenreaktionen bei Verwendung dieses Borazans weitgehend auszuschliessen sind. Der Primärschritt dieser Umsetzung sollte in einem Hydrid-Halogen-Austausch nach dem Schema



bestehen, gefolgt von einem Zerfall des entstandenen Metallchloridhydrides.

Setzt man äquivalente Mengen N-Trimethylborazan mit Titanetetrachlorid in Benzollösung um (Versuch 22), so bildet sich in der Wärme (Rückflusstemperaturen) ein braunvioletter Niederschlag von Titantrichlorid in 87proz. Ausbeute. Aus der Reaktionslösung konnte N-Trimethyl-B-monochlorborazan, Smp. 87°C, in 95proz. Ausbeute isoliert werden. Demnach erfolgt eine Reduktion gemäss der Gleichung



wobei anzunehmen ist, dass sich zunächst TiHCl_3 bildet, welches instabil ist und unter Wasserstoffentwicklung in TiCl_3 übergeht:



Die Reduktion des Wolframhexachlorides und des Niobpentachlorides verläuft im Prinzip analog. Als Umsetzungsprodukte entstehen N-Trimethyl-B-monochlorborazan und, auf Grund der Verhältnis-Analyse, im wesentlichen WCl_2 bzw. NbCl_2 (Versuche 23, 24). Diese Chloride fallen allerdings nicht analysenrein an, sondern sind durch eine nicht unbeträchtliche Menge organischer Substanz verunreinigt.

Die Reduktion des Chromylchlorides verläuft offensichtlich komplizierter. Das Versuchsergebnis zeigt, dass ein Hydrid-Halogen-Austausch nur in untergeordnetem Masse auftritt, und es im wesentlichen zu einem Hydrid-Sauerstoff-Austausch kommt. Hierfür spricht auch, dass in dem uneinheitlichen Reaktionsprodukt eine nicht unbeträchtliche Bormenge, wohl in Form von Boroxyd, enthalten ist. Das Cr^{VI} des CrO_2Cl_2 wird zu Cr^{III} reduziert. Weitere Aussagen

über den Reaktionsverlauf können nicht gemacht werden (Versuch 25).

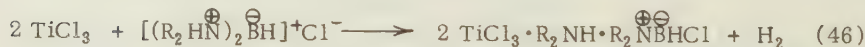
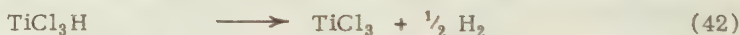
β) Reduktionen mit N-Dimethyl- und N-Monomethyl-borazan

Bei den Reduktionen der Übergangsmetallchloride durch N-Dimethyl- bzw. N-Monomethyl-borazan kann man denselben Primärschritt wie bei der Umsetzung mit N-Trimethyl-borazan, also einen Hydrid-Halogen-Austausch, erwarten. Zusätzlich sind bei der erhöhten Reaktionstemperatur noch Nebenreaktionen (z.B. pyrolytische Wasserstoffentwicklung) anzunehmen. Dabei ist die Möglichkeit nicht ausser Acht zu lassen, dass die durch Wasserstoffabspaltung entstehenden Borazene mit den Metallchloriden unter Komplexbildung reagieren.

Die Umsetzung von N-Dimethyl-borazan mit Titan-tetrachlorid liefert kein reines $TiCl_3$, sondern ein Produkt mit einem Molverhältnis $Ti:Cl:N:B = 1,00 : 3,41 : 1,03 : 0,50$ (Versuch 27). Dieses Verhältnis spricht für folgende Zusammensetzung:



Das hierfür geforderte Verhältnis beträgt $1,0 : 3,5 : 1,0 : 0,5$ und kommt sehr nahe den experimentell gefundenen Werten. Da bei der Reaktion Diboran neben BCl_3 oder HCl entweicht, lässt sich folgender Reaktionsverlauf postulieren:



Zunächst erfolgt also eine Reduktion des $TiCl_4$ über das $TiHCl_3$. Ähnlich wie im Falle der Benzoylchloridreduktion mit N-Monoalkyl-borazan reagiert das nach (41) entstandene N-Dimethyl-B-monochlor-borazan mit einem weiteren Borazan zum Borazylammoniumslaz und Diboran. Dieses reduziert sodann $TiCl_4$ zu $TiCl_3$ und BH_2Cl , welches sich nach (45) disproportioniert. Diboran und BCl_3 entweichen bei der Reaktion und wurden qualitativ nachgewiesen. Durch thermische Zersetzung des Borazylammoniumsalzes unter Einfluss des $TiCl_3$ entsteht wahrscheinlich H_2 , Dialkylamin und ein Borazen R_2NBHCl , die beide vom $TiCl_3$ komplex gebunden werden. Im IR-Spektrum des festen Reduktionsproduktes ist deutlich eine B-H-Schwingung zu erkennen, wengleich sich der H^- -Gehalt nicht quantitativ bestimmen liess.

Ein im Prinzip analoges Ergebnis resultierte bei der Umsetzung von TiCl_4 mit N-Monomethyl-borazan (Versuch 28).

Bei der Reduktion von CuCl_2 bzw. FeCl_3 mit N-Dimethyl-borazan enthält das Reaktionsprodukt je Mol Metall $\frac{1}{2}$ Mol Borazan. Es handelt sich dabei vermutlich um $\text{R}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2^{\ominus}$ oder $\text{R}_2\text{N}^{\oplus}\text{BHCl}^{\ominus}$ (Versuche 29 und 30). Ob es sich bei diesen Produkten um eine, allerdings noch nicht analysenreine, Komplexverbindung handelt oder um Gemische verschiedener Substanzen, kann nur auf Grund weiterer Versuche entschieden werden.

III. Darstellung und Eigenschaften der N-Alkyl-B-Monohalogen-borazane

Im folgenden Abschnitt wird das Verhalten der N-Alkyl-borazane gegenüber Halogenwasserstoffen, den Borhalogeniden und den Halogenen beschrieben.

1. Darstellung der N-Alkyl-B-Monohalogen-borazane

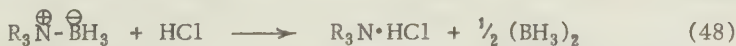
Die N-Alkyl-borazane sind den Alkanen isoster. Man sollte deshalb ähnliche Reaktionsweisen erwarten, wobei wegen der im Vergleich zu den Alkanen starken polaren Bindungen der Borazane Substitutionsreaktionen wesentlich glatter und einfacher verlaufen.

Andererseits ist auch eine Spaltung des Borazanmoleküls durch die Einwirkung einer Lewis-Säure zu Ammoniumhalogenid und Diboran möglich, da bekannt ist, dass B-Trialkyl-borazane im Sinne der Gleichung



zu Aminhydrohalogenid und Bortrialkyl reagieren.

A. B. BURG und H. J. SCHLESINGER²⁷ fanden, dass eine Spaltung der B-N-Bindung des N-Trimethyl-borazans bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nach



unterbleibt, statt dessen aber eine Substitution zum N-Trimethyl-B-monochlor-borazan gemäss



erfolgt. Das auf diese Weise dargestellte B-Monochlor-borazan ist der einzige in der Literatur bis heute beschriebene Vertreter dieser Stoffklasse.

a) Umsetzung mit Halogenwasserstoffen

Bei unseren Versuchen sollte untersucht werden, wie sich die N-Alkyl-borazane gegenüber Chlorwasserstoff in Gegenwart von Äther verhalten, wenn man nach



umsetzt. Die Reaktionen verliefen glatt im Sinne der Gleichung (50). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die N-Alkyl-B-monochlor-borazane, $R_3-nH_nN-\overset{\oplus}{B}H_2Cl$ als kristalline oder ölige Produkte. Auch bei einem Überschuss an Chlorwasserstoff bleibt die Reaktion auf der Stufe der Monosubstitution stehen; der unverbrauchte Chlorwasserstoff kann mit dem Lösungsmittel abgezogen werden (Versuche 33 und 34). Auf diese Weise gelang uns die Darstellung der Verbindungen $MeH_2N-\overset{\oplus}{B}H_2Cl$, $Me_2HN-\overset{\oplus}{B}H_2Cl$, $t-BuH_2N-\overset{\oplus}{B}H_2Cl$ und $C_5H_5N-\overset{\oplus}{B}H_2Cl$, deren Eigenschaften wir später näher beschreiben (s. Versuche 33-38, vgl. S. 42).

Im Gegensatz zu den N-Mono- und N-Dialkyl-borazanen setzen sich N-Tri-methyl- und N-Triäthyl-borazan in Ätherlösung nicht mit Chlorwasserstoff um. Sie reagieren jedoch ohne Lösungsmittel in einer Hochvakuumapparatur glatt zu den B-Monochlor-Derivaten ⁺) (Versuch 37).

Zu einem ganz anderen Reaktionsverlauf führt die Umsetzung mit Fluorwasserstoff. Selbst bei einem Unterschuss des Fluorwasserstoffs führt die Substitutionsreaktion nicht zu einem N-Monofluor-, sondern stets zum B-Trifluor-borazan (Versuch 39):



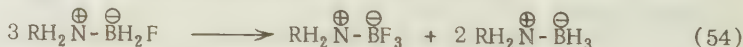
Man kann dies wohl auf die grosse Affinität des Bors zum Fluor zurückführen. Für die Bildung der Verbindung $RH_2\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{B}F_3$ sind zwei Wege zu diskutieren. Als ersten Schritt können wir in Analogie zur Umsetzung mit HCl die Reaktion zum B-Monofluor-borazan annehmen.



Das so entstandene Produkt kann dann entweder in rascher Folge mit zwei weiteren Fluorwasserstoffmolekülen unter Bildung des B-Trifluor-borazans weiterreagieren



oder das B-Monofluor-borazan disproportioniert sich nach



Wir halten den zweiten Weg für den wahrscheinlicheren.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von B-Monohalogenverbindungen schien uns die Halogenwasserstoff-Additionsreaktion an Borazene in Analogie zur Addition an Olefine nach



⁺) Zur präparativen Darstellung ist die Anwendung der Hochvakuumtechnik nicht unbedingt erforderlich (Versuch 38).

zu sein. Als Voraussetzung gilt hierbei, dass die Borazene monomer vorliegen. Im Versuch 41 gelang es uns nicht, an das dimere N-Diäthyl-borazen in Gegenwart von Äther Chlorwasserstoff anzulagern. Wir nahmen an, dass sich das Monomer-Dimer-Gleichgewicht des Borazens durch das polare Lösungsmittel zur Seite des Monomeren verschieben würde, so dass Reaktion (55) stattfinden könnte. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Eine Addition bei erhöhter Temperatur wurde wegen der zu erwartenden Nebenreaktion (Wasserstoffabspaltung) nicht durchgeführt, obgleich sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht



zur rechten Seite verschoben.

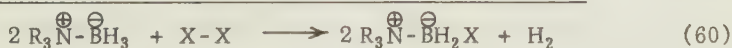
b) Umsetzung mit Halogenen

Da Umsetzungen von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff in Äther wegen der einsetzenden Ätherspaltung nicht durchführbar sind, haben wir Benzol als Lösungsmittel gewählt. Es konnten dabei aber keine reinen B-Monohalogenverbindungen erhalten werden (Versuch 46). Deshalb versuchten wir sie aus Halogen und N-Alkyl-borazan darzustellen. Wie wir fanden, verläuft die Umsetzung in Benzol nach



(Versuche 44 ff.). Der Reaktionsverlauf ist folgender:

In der Primärreaktion dürfte ein positiviertes Halogenatom ein polarisiertes Hydridwasserstoffatom des Borazans unter Bildung von Halogenwasserstoff angreifen. Gleichzeitig wandert an die Stelle des Hydridanions dann das negativierte Halogenatom unter Bildung des Halogen-borazans. Der gebildete Halogenwasserstoff reagiert mit einem weiteren Molekül Borazan unter Wasserstoffentwicklung zum B-Halogen-borazan.



Auch eine Vierzentrenreaktion wäre hier zu diskutieren.

Um den Reaktionsschritt (58) sicherzustellen, haben wir N-Trimethyl-borazan in Gegenwart von n-Butylamin mit Jodchlorid, einem gemischten Halogen, zur Reaktion gebracht (Versuch 53).

Wir konnten auf diese Weise den sich bildenden Jodwasserstoff als n-Butylamin-hydrojodid abfangen und in quantitativer Ausbeute reines N-Trimethyl-

B-mono-chlor-borazan vom Schmelzpunkt 85°C isolieren. Die Umsetzung verläuft also gemäss der Gleichung

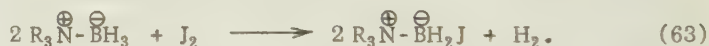


Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, reagiert Halogenwasserstoff mit Borazanen unter Wasserstoffentwicklung. Da bei der Reaktion (59) Halogenwasserstoff entsteht, so dürfte der postulierte Reaktionsmechanismus weitgehend gesichert sein (Versuche 54 und 55).

Bei der Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit 3 Äquivalenten Brom konnten wir in der Siedehitze des Benzols eine vollständige Substitution zum N-Trimethyl-B-tribrom-borazan feststellen (Versuch 56):



während im Falle des Jods die Reaktion auf der Stufe des B-Monojod-borazans stehen bleibt (Versuch 52):



Das so gewonnene, in Benzol schwer lösliche N-Trimethyl-B-tribrom-borazan (Smp. 338°C) erwies sich mit einem aus Borbromid und Trimethylamin dargestellten Präparat (29) als identisch.

Die Unterschiede in der Reaktionsfreudigkeit der Halogene Brom und Jod gegenüber den N-Alkyl-borazanen kann man mit ihren Redoxpotentialen in Zusammenhang bringen. Ihre Reaktion mit den N-Alkyl-Borazanen führt im Falle des Broms sehr rasch zum N-Alkyl-B-monobrom-borazan, im Falle des Jods ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbst zum N-Alkyl-B-monojod-borazan wesentlich kleiner als beim Brom.

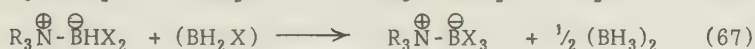
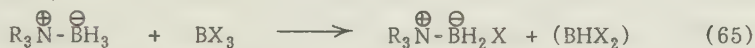
c) Umsetzung mit Borhalogeniden

B-Trifluor-borazane entstehen nach R. KÖSTER¹⁵ bei der Umsetzung von N-Trialkyl-borazanen mit Borfluorid nach



Da bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren nur eine Substitution an der B-H-Bindung zu beobachten ist, jedoch keine B-N-Spaltung im Gegensatz zu den B-Alkyl-borazanen, war es interessant zu untersuchen, wie sich Lewis-Säuren gegenüber N-Alkyl-borazanen verhalten. Als Lewis-Säuren wählten wir Bortrifluorid und Bortribromid. Bei diesen Umsetzungen sollte die Frage geklärt werden, ob die Lewis-Säure das Borazan unter Sprengung der B-N-Bindung angreift gemäss der Gleichung (64), oder ob die Reaktion über einen Ligandenaustausch

vor sich geht. Sollte dieser Fall zutreffen, so ist bei geeigneter Versuchsführung zu erwarten, dass die Zwischenprodukte der Reaktion, nämlich die B-Monohalogen-borazane oder B-Dihalogen-borazane zu isolieren sind, vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeiten der aufeinanderfolgenden Teilreaktionen unterschiedlich genug sind, damit die Reaktion im wesentlichen auf einer Reaktionsstufe stehen bleibt. Bei der Umsetzung von Borazan und Borbromid im Molverhältnis 1 : 1 müssen bei Ligandenaustausch folgende Reaktionen nacheinander ablaufen (vgl. Versuche 57, 59):

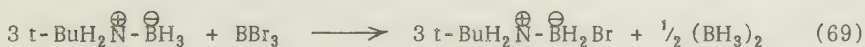


Setzt man gemäss (65) nicht 1 : 1 um, sondern lässt 3 Mol Borazan auf 1 Mol BX_3 einwirken, so sollte die Umsetzung ein geeignetes Syntheseverfahren für B-Monohalogen-borazane darstellen.

Bringt man in benzolischer Lösung bei Siedehitze und stetem Stickstoffstrom N-Trimethyl- oder N-Mono-t-butyl-borazan im Molverhältnis 3 : 1 mit Borbromid zur Reaktion, so entstehen in recht guten Ausbeuten die reinen B-Monobrom-Verbindungen nach

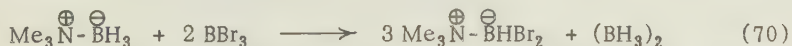


und



(Versuche 57, 43).

In einem weiteren Versuch (Versuch 58) prüften wir, ob mittels dieser Reaktion auch ein B-Dibrom-borazan zugänglich ist. In der Tat führt die Umsetzung nach



in Benzol zum N-Trimethyl-B-dibrom-borazan, dessen Schmelzpunkt 126° - 127°C beträgt. *)

Dieses Verfahren ist wohl der beste Weg zur Darstellung der B-Mono-, -Di- und -Trihalogen-borazane. Da man gemäss den Gleichungen (68 und 69) leicht die B-Monobrom-borazane darstellen kann, versuchten wir auf analoge Weise das ebenfalls noch unbekannte B-Monofluor-borazan zu gewinnen. Bringt man

*) Analog lässt sich das N-Trimethyl-B-tribrom-borazan darstellen (Versuch 59)

N-Trimethyl-borazan mit Borfluoridätherat im Molverhältnis 3 : 1 zur Reaktion im Sinne der Formulierung



so entsteht, entgegen unseren Erwartungen, nur das bereits bekannte B-Trifluor-borazan neben unumgesetztem N-Trimethyl-borazan und Diboran (Versuch 60).

Dieses Versuchsergebnis lässt sich dadurch mit dem der Umsetzung der N-Alkyl-borazane mit Borbromid in Einklang bringen, dass man einen analogen Reaktionsverlauf auch für die BF_3 -Umsetzung annimmt. Es entsteht also zunächst das B-Monofluor-borazan, welches dann entweder rascher mit der hypothetischen Verbindung BF_2H bzw. dessen Disproportionierungsprodukten weiterreagiert oder aber selbst zu N-Trimethyl-borazan und N-Trimethyl-B-trifluor-borazan disproportioniert.

Dennoch ist die Frage, ob die Reaktion über eine direkte Lewis-Säure-Reaktion nach der Gleichung (64) vor sich geht, in diesem Falle nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Dieses Problem lässt sich endgültig durch Isotopenversuche lösen.

Es kann jedoch gesagt werden, dass die Reaktion zwischen N-Alkyl-borazanen mit Borhalogeniden über einen Hydrid-Halogenid-Austausch vor sich geht. Einen analogen Austauschmechanismus konnte A. SCHMIDPETER²⁹ auch bei einer Reihe von B-Trihalogen-borazanen beobachten.

2. Eigenschaften der N-Alkyl-B-monohalogen-borazane

In der Literatur finden sich keine Angaben über die Eigenschaften des einzigen bis jetzt bekannten B-Monochlor-borazans, $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{BH}_2\text{Cl}$. Wir haben, wie im folgenden ausgeführt wird, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der N-Alkyl-B-monohalogen-borazane näher studiert.

a) Physikalische Eigenschaften

α) Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in den üblichen geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bestimmt. In der nun folgenden Übersicht sind die Schmelzpunkte der im Laufe der Untersuchungen dargestellten N-Alkyl-B-monohalogen-borazane zusammengestellt (vgl. Tabelle 10).

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, dass die N-Alkyl-B-monohalogen-borazane niedriger schmelzen als die betreffenden N-Alkyl-borazane (vgl. II, 1).

Von diesen besitzen wiederum die B-Monobromderivate den niedrigsten Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte des N-Trimethyl-B-tribrom- und N-Trimethyl-B-trifluor-borazans entsprechen etwa den Literaturwerten. Für ersteres fand A. SCHMIDPETER (29) einen Festpunkt von 336° bis 340°C, in guter Übereinstimmung mit unserem Wert. Für N-Trimethyl-B-trifluor-borazan wird ein Schmelzpunkt von 139°-146°C angegeben (A. B. BURG und A. A. GREEN (5)). Das N-t-Butyl-B-trifluor-borazan schmilzt bei 75°C und ist mit einem aus t-Butylamin und Borfluoriddiäthylätherat (Versuch 40) dargestellten Präparat identisch.

Tabelle 10

Schmelzpunkte (unkorr.) der N-Alkyl-B-halogen-borazane

Borazylrest	Halogen	Smp. °C
$\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl	47
	Br	5 - 10
	J	8 - 12
$\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl	102
	Br	99
	J	98
$\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{HN}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl	18 - 20
	Br	5 - 10
	J	25
$\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl ⁺⁾	87
	Br	67
	J	74
$\text{C}_5\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl	45
$\text{At}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2$	Cl	45
$\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{HBr}_2$		126-127
$\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{Br}_3$		338
$\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{F}_3$		140
$\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{B}}\text{F}_3$		75

⁺⁾ N-Trimethyl-B-monochlor-borazan ist bei 50°/10⁻⁴ Torr sublimierbar.

β) Löslichkeit

Die Kenntnis der Löslichkeiten der N-Alkyl-B-halogen-borazane in den verschiedenen Lösungsmitteln ist für die Durchführung chemischer Reaktionen von grosser Bedeutung. Diese Verbindungen lösen sich gut in Äther, THF, Benzol und Chloroform. In unpolaren Lösungsmitteln, wie Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, sind sie unlöslich.

In Benzol nimmt, auf Grund qualitativer Untersuchungen, die Löslichkeit der N-Alkyl-B-Halogen-borazane mit steigender Zahl der C-Atome der Alkylreste am Stickstoffatom zu (vgl. auch die Molgewichtsbestimmung mit N-Mono-t-butyl- und N-Trimethyl-B-monochlor-borazan). Die B-Di- und B-Trihalogenverbindungen sind in Benzol wenig löslich. In Petroläther sind alle B-Halogen-borazane sehr schwer löslich, so dass man sie durch Zusatz von Petroläther zur Lösung in Äther oder Benzol fällen kann. Die N-Alkyl-B-monohalogen-borazane können aus Benzol-Petroläther umkristallisiert werden. Wasser und Alkohol wirken auf die B-Monohalogen-borazane im allgemeinen zersetzend.

γ) Molekulargewichte

Bei der Untersuchung der N-Alkyl-borazane fanden wir, dass diese Verbindungen in Benzol konzentrationsabhängig dimerisieren. Von den N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen sollte man auf Grund des stark elektronegativen Liganden (Chlor) eine noch grössere Assoziation erwarten.

Unsere Messungen (vgl. C, III a-h) ergaben, dass N-t-Butyl-B-monochlor-borazan schon bei geringer Konzentration kein der monomeren Formel entsprechendes Molgewicht besitzt. Der VANT' HOFF'sche Faktor i einer gesättigten Benzollösung ist 1,90. Welchen Einfluss die Substitution an der Aminkomponente auf die Assoziation hat, wird dadurch deutlich, dass i bei N-Trimethyl-B-monochlor-borazan erst bei hoher Konzentration = 1,14 wird. Wir können daher in Analogie zu den N-Alkyl-borazanen annehmen, dass die Assoziation der N-Alkyl-B-halogen-borazane auf ihr Dipolmoment zurückzuführen ist, wobei die bei den N-Alkyl-borazanen gemachten Überlegungen und Folgerungen auf die N-Alkyl-B-monohalogen-borazane sinngemäss zu übertragen sind.

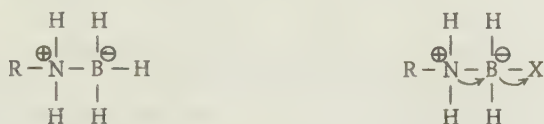
δ) Dipolmessungen

Um die Wirkung der Halogensubstitution auf das Dipolmoment der N-Alkyl-borazane kennenzulernen, haben wir die Dipole des N-t-Butyl-B-monochlor-borazans und des N-Trimethyl-B-monochlor-borazans bestimmt (vgl. Abschnitt C, IV, S. 89ff)

Im Vergleich zu den N-Alkyl-borazanen hat man für die entsprechenden B-Monohalogen-borazane ein grösseres Dipolmoment zu erwarten, da z.B. das

Dipolmoment der ihnen isosteren Halogenalkane grösser als das der Alkane ist. Unsere Messungen ergaben für N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan und für N-Trimethyl-B-monochlor-borazan ein Dipolmoment von $5,37 \pm 0,05$ bzw. $5,37 \pm 0,04$ D, d.h. um $\sim 0,8$ DEBYE grössere Momente als die der entsprechenden N-Alkyl-Borazane.

Man kann diese Erhöhung des Dipolmomentes wie folgt erklären: Durch die Einführung des stärker elektronegativen Liganden Chlor (Elektronegativität nimmt von F über Cl, Br, J zum H^- ab) in das Borazan



wird die Polarisierung grösser, und das Stickstoffatom erhält eine im Vergleich zum Borazan stärkere δ^+ Ladung, was eine Zunahme des Dipolmomentes bedingt.

Konform mit dieser Zunahme des Dipolmomentes sollte die Assoziation der Verbindungen gehen. Dies ist beim N-t-Butyl-B-monochlor-borazan der Fall. Das N-Trimethyl-B-monochlor-borazan löst sich in Benzol im wesentlichen ohne Assoziationserscheinung. Da es jedoch das gleiche Dipolmoment wie die t-Butylverbindung besitzt, dürfte diese Abweichung auf sterische Effekte der Methylgruppen und des Chloratoms zurückzuführen sein, die der Assoziationsneigung entgegengesetzt gerichtet sind.

ε) IR-Spektren

Durch den induktiven Effekt des Cl-Atoms sollte sowohl die B-H-Bindung als auch die B-N-Bindung im Vergleich zu den N-Alkyl-borazanen verstärkt werden. Das sollte sich im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der B-H-Frequenzen zu grösseren Wellenzahlen unter Abnahme der Intensität der Schwingungen und durch eine Verlagerung der B-N-Frequenz in gleicher Richtung, jedoch unter Erhöhung der Intensität, bemerkbar machen.

Die Spektren bestätigten diese qualitative Betrachtung. Die symmetrische B-H-Schwingungsfrequenz findet sich statt bei 2370 cm^{-1} bei 2480 cm^{-1} , ist also um ~ 100 Einheiten verschoben. Die asymmetrischen B-H-Frequenzen werden jedoch wenig beeinflusst und liegen bei 2270 bis 2290 cm^{-1} .

Die B-N-Valenzschwingungsfrequenz sollte um ca. 50 bis 100 cm^{-1} nach der kurzwelligeren Richtung verschoben zu beobachten sein.

Tabelle 11

B-N-Valenzschwingungsfrequenzen der N-Alkyl-B-monohalogen-borazane
(Wellenzahlen cm^{-1})

N-Alkyl	Chlor-borazan	Brom-borazan	Jod-borazan
R = Me	(1315)	1330	1322
Me ₂	(1315)	1315	1313
Me ₃	(1250)	1255	1253

Wir beschränkten uns nur auf die qualitative Auswertung der in der Tabelle angegebenen Wellenzahlen (cm^{-1}). Um eine eindeutige Zuordnung vornehmen zu können, wären Untersuchungen mit N¹⁵-Verbindungen notwendig.

b) Chemische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, bewirkt die Einführung eines Halogenatoms eine weitere Polarisierung des N-Alkyl-borazans in der Richtung, dass die Polarität der B-H-Bindung abnimmt und die der B-N-Bindung zunimmt. Da die B-Cl-Bindung in den N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen auf Grund der Elektronegativitätsskala die polarste Bindung ist, steht zu erwarten, dass chemische Reaktionen an dieser Bindung bevorzugt ablaufen.

α) Hydrolyse

Mit fortschreitender Halogensubstitution in den Reihen



ist die Tendenz zur Hydrolyse bei den B-Monohalogen-borazanen am stärksten ausgeprägt. Sie nimmt jedoch in allen Fällen mit steigendem n zu. Dies bedeutet, dass der Angriff von H₂O oder OH⁻ in dieser Reihenfolge erleichtert bzw. erschwert wird. Nun ist leicht einzusehen, dass der die Hydrolyse einleitende Reaktionsschritt, nämlich der nucleophile Angriff von OH⁻ am Boratom umso leichter erfolgen kann, je geringer die sterische Hinderung ist. Diese nimmt mit der Zahl der Alkylgruppen am N-Atom und der Zahl der Halogenatome am B-Atom rasch zu, so dass offensichtlich das Optimum bei den N-Monoalkyl-B-monohalogen-borazanen erreicht wird. Der Primärschritt der Reaktion besteht sicher im Angriff eines OH⁻-Ions auf das B-Monohalogen-borazan (vgl. hierzu die Reaktion mit Aminen):



Tabelle 12

IR-Spektren der N-Alkyl-B-monochlor-borazane, $R_nH_3-nN^+-BH_2Cl$

R = Zuordnung	Me	t- Bu	Me ₂	Me ₃	C ₅ H ₅
		651		645	
CN	688			662	684
				695	
			700	707	
			730		
	752				752
	803	782	833	846	828
CH	874	885		892	
		921	907		
BH	940	929	955	947	930
	972	962		966	
CN	992			1008	
	1038	1028	1020		
			1060	1041	1058
	1072	1072	1092	1096	1092
		1102			
BH	1123			1132	1138
	1137		1150		
	1141	1198	1187		1188
		1218		1215	
				1250	1248
BN	1315	1303	1315		
		1378			1350
		1383			
	1418	1403	1430	1408	
CH	1460		1460	1450	1463
		1480		1478	1488
				1482	
		1510			1535
NH ₂	1580	1612		1613	1625
		1640		1645	1658
				1680	
	1736	1736		1782	
	1875	1910			
	1960			1950	
	2000			2010	1983
	2040	2046			2084
	2150		2172	2140	
	2210			2208	
BH v ₃	2258	2260	2230	2258	
2 (BH)	2305	2350	2352	2338	2312
BH	2410		2410	2402	
				2443	2420
	2480	2500			
	2600	2601	2630		
		2712			2778
		2810	2820		
		2908			
CH	2940		2940	2942	
	2990	2978	2980	3000	3018
NH ₂	3180	3204	3175		
		3404		3390	

Tabelle 13

IR-Spektren der N-Alkyl-B-monobrom-borazane, $R_nH_3-nN^{\oplus}-BH_2Br$

R = Zuordnung	Me	t-Bu	Me ₂	Me ₃
		650		
CN		688		698
				713
		732	742	
		765	772	
	785	795	810	
	848		852	848
CH	875	884	902	
		930	920	938
BH		945	980	
	975	988	990	978
CN	1004		1005	1005
	1040	1028	1045	
	1052		1050	
	1090	1105	1070	1080
BH	1132		1125	1128
			1150	
	1188	1195	1180	1178
		1204		
			1225	1242
	1250	1252	1250	1255
BN	1330	1300	1315	
	1388	1378	1380	
	1418	1405	1403	
CH			1430	1448
			1450	
	1462	1475	1460	1470
			1480	1480
		1505		
NH ₂	1583	1608		
		1625	1638	
		1952		
		2038		
		2082		
	2160		2190	
BH ν ₃		2258		
2 (BH)	2345	2348	2310	2322
		2395		
			2430	2420
BH	2478	2480	2470	2470
		2587		
	2662		2620	
		2705	2760	2705
		2812	2860	
		2890		
CH	2940		2940	2940
	2998	2992	3010	3003
NH	3160	3195	3075	
		3302	3158	3315

Tabelle 14

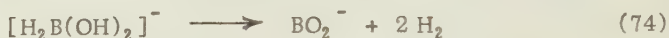
IR-Spektren der N-Alkyl-B-monojod-borazane, $R_nH_{3-n}N^+-BH_2J^-$

R = Zuordnung	Me	t-Bu	Me ₂	Me ₃
				646
CN			682	670
		693		
				712
		730	723	
				750
	773	765	768	
	783	783	805	784
	830		830	815
	840			850
CH	875	883	905	885
	923	928	926	928
BH		945		938
	995	986		984
			1012	
CN	1030	1025	1042	1029
	1051	1056	1051	1052
	1099	1102	1092	1079
	1129		1130	1136
BH			1150	1177
			1178	
	1190	1212		1195
	1238	1250		1248
				1253
		1297		
BN	1322		1313	
	1386	1370		
CH	1410	1405	1395	1405
				1418
	1452	1436	1430	1450
			1472	1480
	1560	1565		
BH ₂		1603		
		1640		
		1950		1631
		2038		
		2084	2080	
		2184		
BH ν ₃		2268	2260	2255
2 (BH)	2300	2322	2343	2358
			2424	2422
BH	2495	2482		
		2583		
	2615		2635	
		2692		
			2778	2743
		2808		
		2895		
CH	2940		2940	2960
	2980	2985	2980	3018
NH	3130			
		3217		3200

Durch weiteren Angriff von OH^- wird das Amin verdrängt:



Das entstandene Dihydroxy-boratan-Ion reagiert mit siedender Natronlauge (Versuch 37) unter vollständiger Hydrolyse oder wird rasch durch Säurezusatz zerstört:



β) Reaktion mit Aminen

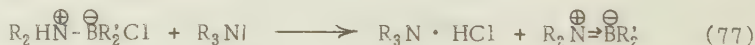
Bei der Untersuchung der Eigenschaften der Borazane haben wir des öfteren die Alkane als isostere Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Genauso kann man nun die B-Monohalogen-borazane den Alkylhalogeniden gegenüberstellen, d.h. man kann die B-Monohalogen-borazane als Borazylhalogenide betrachten.

Von den Alkylhalogeniden ist bekannt, dass sie mit Pyridin und anderen Aminen gemäss der Gleichung



Anlagerungsprodukte, die Alkylammoniumhalogenide bilden.

Man sollte die gleiche Reaktionsweise bei den Borazylhalogeniden erwarten. Andererseits ist eine Umsetzung - wie beim N-Dialkyl-B-dialkylchlor-borazan - unter Bildung eines Borazens nach



nicht auszuschliessen.

Bei den von uns durchgeführten Umsetzungen mit N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen konnten wir bei Zusatz des Amins den praktisch unbekannten Verbindungstyp der Borazyl-N-alkyl-ammoniumsalze nach

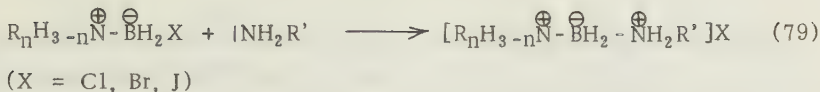


erhalten (Versuche des Abschnitts C, VIII).

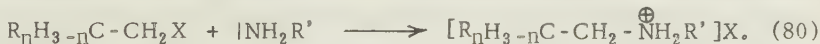
Hierüber wird im folgenden Abschnitt die Rede sein.

IV. Die Borazylammoniumsalze

Die Einwirkung der B-Monohalogen-borazane (Borazyl-halogenide) auf Amine führt, wie eben erwähnt, gemäss der Gleichung



zu salzartigen Verbindungen. Diese Reaktion entspricht formal der Addition von Alkylhalogeniden an ein Amin unter Bildung von Alkylammoniumhalogeniden:



Es galt nun die Bildungsbedingungen für die als Borazyl-ammoniumhalogenide bezeichneten Verbindungen zu untersuchen, neue Synthesen für diese Verbindungsklasse auszuarbeiten und ihre Struktur zu sichern.

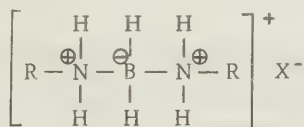
1. Darstellung der Borazylammoniumsalze

a) Darstellung aus Borazylhalogeniden und Aminen

Eine einfache Methode zur Darstellung der Borazylammoniumhalogenide ist die Reaktion der Borazylhalogenide mit einem Amin:



Diese Umsetzung ist einer grossen Variation fähig. Man kann, je nachdem welches B-Monohalogen-borazan zur Reaktion gebracht wird, die entsprechenden Borazylammonium-chloride, -bromide oder -jodide darstellen. Setzt man diese mit dem gleichen Amin um, das als Aminkomponente im N-Alkyl-borazan enthalten ist, so entstehen die Verbindungen $BH_2X \cdot 2RNH_2$ etc., die wir wegen der gleichartigen Aminkomponente und ihrer wahrscheinlichen Struktur



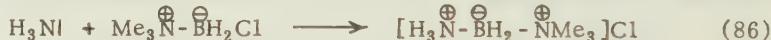
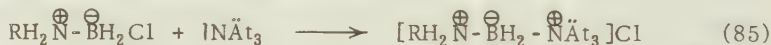
als "symmetrische" Borazylammoniumsalze bezeichnen. So haben wir bei der Reaktion von N-t-Butyl-B-monochlor-borazan mit t-Butylamin, von N-Mono-n-propyl-B-monochlor-borazan mit n-Propylamin und von N-Cyclopentatrien-B-monochlor-borazan mit Pyridin die folgenden Borazylammoniumchloride dargestellt: $[H_2B^{\oplus}(NH_2-t-Bu)_2]Cl$, $[H_2B^{\oplus}(NH_2Pr)_2]Cl$ und $[H_2B^{\oplus}(NC_5H_5)_2]Cl$. Diese Verbindungen sind in Äther unlöslich und fallen bei der Reaktion als farblose kristalline Niederschläge aus (Versuche 62, 64, 71).

Diese Reaktion kann man auch zur Bildung von "asymmetrischen" Borazylammoniumsalzen, d.h. Verbindungen mit zwei verschiedenen Aminkomponenten, benützen. Wir setzten daher z.B. N-Mono-t-butylborazyl-chlorid mit Ammoniak, Pyridin und Triäthylamin nach



um und erhielten die entsprechenden Anlagerungsprodukte (Versuche 77-79).

Bei diesen Untersuchungen konnten wir feststellen, dass nur die N-Monoalkyl-, N-Dialkyl-borazylhalogenide und das N-Cyclopentatrienylborazylchlorid mit Aminen zu Borazylammoniumhalogeniden reagieren, während mit N-Trimethyl-borazylchlorid keine Reaktion, selbst bei 34°C, beobachtet werden konnte. Die Ursache für diese geringe Reaktionsfreudigkeit des $\text{Me}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\text{Cl}$, selbst gegenüber Ammoniak, könnte auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Andererseits ist dieses B-Monochlor-borazan isoster mit dem Neopentylchlorid, welches mit starken Basen nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus reagiert. So verläuft die Verseifung mit starken Basen (OH^- , OC_2H_5^-) sehr langsam und zwar um 10^4 - 10^5 mal langsamer als die der N-Alkylhalogenide. Deshalb ist es durchaus möglich, dass die Reaktion zwischen $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\text{Cl}$ und NH_3 äusserst langsam verläuft und, da wir nur kurze Reaktionszeiten wählten, dadurch der Beobachtung entging. Gegen den Einfluss sterischer Effekte spricht der Befund, dass die Verbindung $[\text{Ät}_3\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\text{-}\overset{\oplus}{\text{NH}}_2\text{R}]\text{Cl}^{\text{x}}$ leicht aus Triäthylamin und N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan zugänglich ist, jedoch nicht aus Ammoniak $^{\text{xx}}$) und N-Trimethyl-B-monochlor-borazan (Versuch 80) erfolgt:



b) Darstellung aus Monochlorboran und Aminen

Da die N-Alkyl-B-monochlor-borazane glatt mit einem Mol eines weiteren Amins reagierten, war es naheliegend, die Synthese der symmetrischen Borazylammoniumsalze aus dem Monochlorboranätherat $\text{R}_2\text{O-BH}_2\text{Cl}$ und 2 Molen des Amins zu versuchen. Es war zu erwarten, dass die Reaktionen



glatt verlaufen, wobei anzunehmen ist, dass die Reaktionsstufe des N-Alkyl-B-monochlor-borazans durchlaufen wird:



x) R = t-Bu

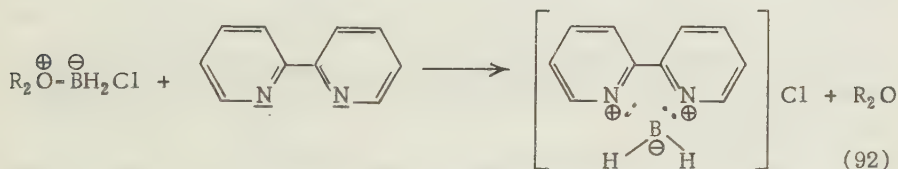
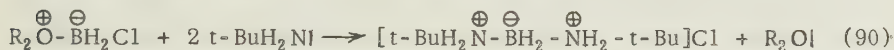
xx) R = H

Dieser Reaktionsschritt kann bei Verwendung des Trimethylamins als Aminkomponente direkt nachgewiesen werden (Versuch 7b).

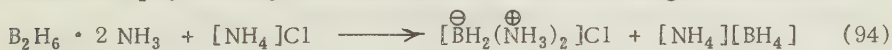
Man erhält nach



in guten Ausbeuten das N-Trimethyl-B-monochlor-borazan. Die analogen Umsetzungen mit t-Butylamin, Pyridin, α, α' Dipyridyl und Ammoniak führen zu den entsprechenden Borazylammoniumsalzen (Versuche 66, 71, 73, 76):



Die zuletzt aufgeführte Verbindung wurde auch von R. W. PARRY und Mitarbeitern²³ beschrieben. Sie erhielten bei der Umsetzung des Diammoniakates des Diborans, $B_2H_6 \cdot 2 NH_3$, mit Ammoniumchlorid und flüssigem Ammoniak:



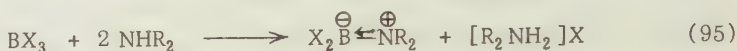
Auf Grund dieser und anderer Reaktionen kann das Diammoniakat des Diborans, dessen Struktur lange Zeit umstritten war, als Borazylammoniumboranat, $[H_2\overset{\oplus}{B}(NH_3)_2][BH_4]^-$ angesprochen werden.

Soweit wir es beurteilen können, ist das von uns dargestellte Borazylammoniumchlorid mit den PARRYschen identisch. Unser Syntheseverfahren dürfte jedoch dem PARRYschen durch seine Einfachheit und Anwendungsbreite überlegen sein.

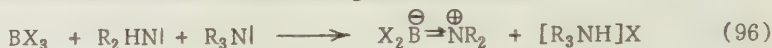
Im folgenden soll noch kurz auf die eben beschriebenen Darstellungsverfahren eingegangen werden.

Das Ergebnis der Umsetzungen, nämlich die glatte Anlagerung von Amin an die N-Alkyl-B-monohalogen-borazane, war überraschend. Es ist nämlich schon lange bekannt, dass man Borazene $R_2N^{\oplus}BX_2^{\ominus}$ durch Einwirkung von 2 Molen

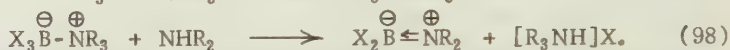
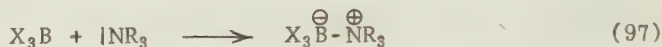
eines primären oder sekundären Amins auf eine Bor-Halogenverbindung gewinnen kann:



Auch ein äquimolares Gemisch eines primären oder sekundären Amins mit einem tertiären kann bei dieser Reaktion eingesetzt werden:



In allen Fällen ist anzunehmen, dass sich zunächst das Borazan bildet, welches dann in zweiter Stufe mit dem (primären oder sekundären) Amin unter Substitution weiterreagiert:



Diese Reaktion ist prinzipiell auch bei den von uns untersuchten möglich. Sie tritt jedoch, wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Masse auf. Folgende Kriterien sind hier anzuführen:

1. Die ätherunlöslichen Niederschläge entsprechen innerhalb der Analysenfehler der geforderten Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 (\text{NH}_3 - \text{nR}_\text{n})$.

2. Würde eine Substitution nach



erfolgen, so dürfte der Niederschlag weder Bor noch Hydrid enthalten, da die betreffenden Borazene (vgl. Abschnitt B IV) in Äther gut löslich sind. Der Bodenkörper müsste ein Alkylammoniumchlorid sein.

3. Die IR-Spektren sprechen für eine einheitliche Substanz.

4. Die Borazylammoniumsalze lösen sich klar in Wasser. Verdünnte Säure greift nicht an. N-Alkyl-borazene sind in Wasser schlecht löslich, eventuell vorhandenes Borazen würde durch Säuren unter Wasserstoffentwicklung zersetzt werden. Die Niederschläge besitzen nicht den charakteristischen Geruch der N-Alkyl-borazene.

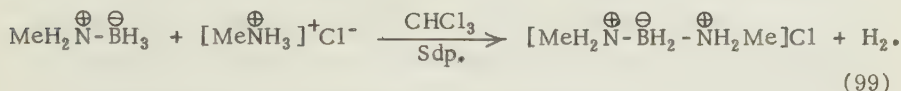
Diese Ausführungen zeigen, dass die Anlagerung von Aminen an N-Alkylborazyl-halogenide im Sinne der Gleichung (81) erfolgt.

c) Darstellung aus N-Alkyl-borazan und Ammoniumsalzen

Die Darstellung der Borazylammoniumhalogenide durch Umsetzung eines N-Alkyl-borazans mit Halogenwasserstoff, gefolgt von der Anlagerung eines Amins (vgl. Gleichungen 81-86) führte zu der Überlegung, ob diese beiden

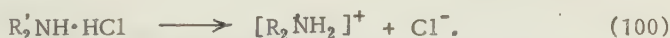
Reaktionen auch in einem Schritt durchgeführt werden können. Da sich Halogenwasserstoff und Amin zum Aminhydrochlorid vereinen, die H-Atome des Alkylammonium-Ions jedoch genügend acid sind, sollte auch ein Alkylammoniumhalogenid mit einem N-Alkylborazan unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von N-Alkylborazylalkylammoniumhalogenid reagieren.

Diese Umsetzung gelingt nicht, wenn man die Reaktion in Gegenwart von Äther durchführt. Verwendet man jedoch siedendes Chloroform, so entsteht aus N-Monomethylborazan und Methylammoniumchlorid das betreffende Borazylammoniumsalz (Versuch 63)



Hierbei scheint die Reaktion wie folgt zu verlaufen:

In dem stark polaren Lösungsmittel (Chloroform) wird das Ammoniumhalogenid zum Teil ionisiert



Das entstehende Ammoniumkation greift das Borazan unter Wasserstoffabspaltung an:

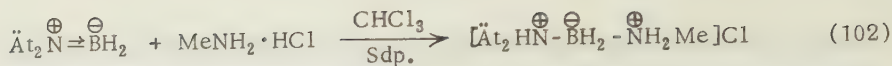


Das Chloridanion neutralisiert die Ladung des gebildeten Borazylammoniumions und das Borazylammoniumchlorid fällt aus der Lösung aus.

Auf diesem Wege sollte auch die Darstellung des N-Trimethylborazyltrimethylammoniumchlorid, $[\text{H}_2\text{B}^{\oplus}(\text{NMe}_3)_2]\text{Cl}$ versucht werden. Nach 12stündiger Reaktion in siedendem Chloroform konnten nur die Ausgangsverbindungen isoliert werden (Versuch 68). Die Versuche, Borazylammoniumsulfate aus Ammoniumsulfat und N-Alkylborazanen darzustellen, waren ohne Erfolg. Dies liegt u.U. daran, dass das Ammoniumsulfat auch in siedendem Chloroform kaum löslich ist.

d) Darstellung aus Borazenen und Ammoniumsalzen

Da die Reaktion von Borazanen mit Ammoniumsalzen unter Wasserstoffabspaltung verläuft (Gl. 99) und Borazene Halogenwasserstoff zu B-Monohalogenborazanen addieren, war es interessant zu prüfen, ob sich N-Alkylborazene an Alkylammoniumhalogenide zum Borazylammoniumhalogenid addieren. Es wurde deshalb N-Diäthylborazen mit Methylammoniumchlorid in Chloroform im Sinne der Gleichung



umgesetzt. Als Reaktionsprodukt entsteht ein gemischtes Borazylammoniumhalogenid, $[\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_2^{\ominus}-\text{NH}_2^{\oplus}\text{Me}]\text{Cl}$ (Versuch 81). Als Primärschritt der Reaktion kann man die Dissoziation des Ammoniumhalogenides in CHCl_3 annehmen.



Durch Protonenübertragung stellt sich folgendes prototropes Gleichgewicht mit dem monomeren Borazen ein:



welches sich durch Anlagerung des im Gleichgewicht stehenden Amins an das Borazylikation zur Seite des unlöslichen Borazylammoniumsalzes verschiebt:



Die Reaktion verläuft langsam und ist als präparative Methode nicht zu empfehlen.

e) Darstellung mittels Benzoylchlorid

Bei der Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Monoalkyl-borazanen konnten wir als Zwischenprodukte Niederschläge der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{RNH}_2$ isolieren. Diese bilden sich gemäss der Gleichung (vgl. S. 33)



2. Eigenschaften der Borazylammoniumsalze

Da bisher in der Literatur kaum etwas über diese Verbindungsklasse bekannt ist, befassten wir uns besonders mit der Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungen. Von R. W. PARRY und Mitarbeitern^{2,3} sind bisher nur 2 chemische Reaktionen - (Umsetzung mit Lithiumboranat und Natriumborant) - dieser Borazylammoniumsalze genauer studiert worden.

a) Physikalische Eigenschaften

α) Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen bestimmt, da mit Zersetzungserscheinungen zu rechnen war. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengestellt:

Tabelle 15

Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte der Borazylammoniumhalogenide

Verbindungen	Smp. [°C]
$[\text{H}_3\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_3^+]\text{Cl}$	bei 240°C nicht geschmolzen
$[(\text{MeH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{Me})]\text{Cl}$	76
$[(n\text{-PrH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{Pr})]\text{Cl}$	115
$[(t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{t-Bu})]\text{Cl}$	182
$[(t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{t-Bu})]\text{Br}$	186
$[(t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{t-Bu})]\text{J}$	202
$[(\text{Me}_2\text{HN}^+-\text{BH}_2^--\text{NHNe}_2)]\text{Cl}$	78
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$	93
$[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)^+\text{BH}_2^-\text{Cl}]$	Zersetzungspunkt 170°C
$[t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_3^+]\text{Cl}$	164-166
$[t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{N}^+\text{At}_3]\text{Cl}$	183
$[t\text{-BuH}_2\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$	171
$[\text{Ät}_2\text{HN}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_2\text{Me}]\text{Cl}$	73

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Schmelzpunkte der Borazylammoniumhalogenide mit zunehmender Kettenlänge der Alkylgruppe ansteigen. Dies ist auch bei gemischten Borazylammoniumsalzen der Fall. Als Ausnahme finden wir den Grundkörper, das Borazylammoniumchlorid, das einen hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt besitzt, der höher als 240°C liegt.

Auch das Halogen hat einen Einfluss auf den Schmelzpunkt. So finden wir bei den t-Butylborazyl-t-butylammonium-Verbindungen einen Anstieg des Schmelzpunktes vom Chlorid zum Jodid. Das Schmelzen ist meist mit einer Zersetzung der Verbindungen unter Bildung von Wasserstoff verbunden.

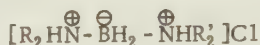
β) Löslichkeiten

Die Borazylammoniumsalze sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Petroläther unlöslich. Andererseits können die Verbindungen durch Extraktion auch gut gereinigt werden. In Wasser lösen sie sich gut und ohne Zersetzung.

In Chloroform nimmt mit zunehmender Zahl und Kettenlänge der Alkylgruppen die Löslichkeit in der Siedehitze zu. Auf diese Weise lassen sich die Verbindungen leicht umkristallisieren.

γ) IR-Spektren

Im Vergleich zu den N-Alkyl-borazanen sollten bei den Borazylammonium-salzen die B-H-Schwingungsfrequenzen eine Verschiebung der B-H-Banden nach kürzeren Wellenlängen erfahren, wenn man für diese Verbindungen die nachstehende Strukturformel annimmt:



Wie aus der Löslichkeit und den Reaktionen mit Komplexbildnern (vgl. Kap. III 2, b, β) zu ersehen ist, ist diese Annahme gerechtfertigt.

Für diese Struktur sollten die B-H-Frequenzen in demselben Bereich wie bei den Borazylhalogeniden gefunden werden. Aus den nebenstehenden Tabellen haben wir die beobachteten B-H-Schwingungen denen der N-Alkyl-borazane und N-Alkyl-halogenborazane gegenübergestellt.

N-Alkyl-borazane	N-Alkyl-halogen- borazane	N-Alkyl-borazyl- ammoniumsalze
2240-2380 cm ⁻¹	2370-2480 cm ⁻¹	2375-2470 cm ⁻¹

Dabei können wir für die asymmetrische und symmetrische B-H-Schwingungsfrequenz eine Verschiebung von 100 cm⁻¹ gegenüber den Borazanen feststellen.

Dagegen sind die Deformationsschwingungen bei den Verbindungen wie bei den Borazanen bei 1130-1143 cm⁻¹ und 1190 bis 1210 cm⁻¹ zu finden, d.h. hier konnte keine Veränderung der Wellenlänge beobachtet werden.

Die Lage der B-N-Bindungsfrequenz sollte gegenüber den in den N-Alkyl-borazanen nach kurzwelligeren Frequenzen verschoben werden, da das Bindungsmoment eine Änderung erfahren haben muss. Wir können der B-N-Schwingung folgende Frequenzen zuordnen:

B-N-Frequenzen

NH ₃	Me	n-Pr	Me ₂	Py	Dipyridyl
1215	1248	1237	1233	1217	1208

Eine genaue Festlegung dieser Werte kann durch Versuche mit Isotopen erfolgen. Wir haben die IR-Spektren nur rein qualitativ ausgewertet.

IR-Spektren der N-Alkylborazyl-alkylammoniumsalze, $[(R_3-nH_nN)_3BH_2]Cl$

Substanz Zuordnung	1	2	3	4	5	6	7
CN		663		668		647	647
	707		690	693	693	688	685
							703
				730		738	722
			758	763		762	738
		773	780	783	785	785	775
	810			818			780
		838	833				818
CH	862		855	872	868	874	837
			883	893	882	888	
					895	902	878
		915	924	933	923		920
BH		972	965	963	945	962	
						975	
			1008		987		
					997	990	
CN		1015	1025	1025	1027	1022	1025
	1042	1058	1050	1030	1035	1053	1045
				1045			
				1060			
			1076	1080			1078
	1100	1102	1093	1102	1103	1108	1098
BH		1128	1119	1157	1137	1150	1133
			1134		1167	1160	1163
BH	1190	1190	1182		1190	1189	
	1203		1203				1208
	1215			1213		1217	
			1227	1218			
BN		1248	1237	1238	1233		
			1270		1260	1260	1254
			1292	1299		1268	
		1343	1349		1345	1358	1315
			1355	1356	1364		
			1387	1373			1390
			1408	1404	1412	1408	
CH	1425	1445		1442	1445		1445
		1465	1465			1462	1465
		1475	1477	1475			1476
				1504		1493	
						1533	1523
NH ₂	1586	1593	1600	1590	1594	1572	1578
	1618				1635	1628	1631
	1627						
				1733			
						1855	
						1888	
				1945		1975	
				2020		2010	
						2045	
				2150			
BH ν _s				2278	2280	2275	
2 (BH)	2338	2330	2330	2335	2326	2358	2325
			2375				
BH	2418	2420	2423	2440	2425	2435	2422
	2466						
			2600	2555	2580		
		2705	2750	2660	2778		
				2758			
CH			2895	2855		2845	
			2975	2960	2980		2943
		3095	3075	3015	3010	3018	3010
						3085	
NH	3158		3130				
		3370	3375	3340	3395	3360	
	3410				3440	3430	3402

- 1 = Borazylammonium-chlorid
2 = N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid
3 = N-Mono-n-propylborazyl-n-propylammonium-chlorid
4 = N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-chlorid
5 = N-Dimethylborazyl-dimethylammonium-chlorid
6 = N-Cyclononatrienborazyl-pyridinium-chlorid

Tabelle 17
IR-Spektren der N-Alkylborazyl-alkylammoniumsalze, $[(R_2-nH_nN^+)_2BH_2]X^-$

Substanz Zuordnung	8	9	10	11	12	13
CN	668 693 770 782 818	668 693 760 779 813	707 728 851	760 782 804	692 715 745 760 785	709 799
CH	872 893 907 931	872 884 907 930	851 907 939	850 882 892 932	834 858 897 935 947	858 903 923
BH	968	965		967	962	977 1007
CN			1031 1055 1060 1079	1038 1052 1068 1075	1020 1052 1112 1130	1016 1042 1050 1062
BH	1157	1157	1168 1188 1198	1169 1199	1163	1152 1194
BN	1208 1235	1202 1237	1208 1232	1209 1240	1211 1230 1252	
CH	1298 1350 1360 1370 1400	1352 1370 1403	1295 1375 1410 1420	1300 1352 1375 1400	1375 1401	1389 1412
NH ₂	1445 1472 1502 1540 1562 1592 1622	1450 1470 1538	1438 1470 1500	1476 1510	1465 1482 1583 1622 1640	1439 1455 1596
BH ν ₃ 2 (BH) BH	1940 2022 2262 2347 2448 2564 2690 2733 2780	1950 2020 2280 2325 2448 2690 2700 2748	2030 2318 2440 2554 3120 3195 3390	2033 2342 2478 2678 2760	2020 2300 2368 2462 2565 2633 3015 3065	2020 2324 2462 2778 2833 2955 3068
CH	2922	2940	2960	2942 2979 3070		
NH	3030	3005				
	3380	3360		3410	3380	3380

- 8 = N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-bromid
9 = N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-jodid
10 = N-Mono-t-butylborazyl-ammonium-chlorid
11 = N-Mono-t-butylborazyl-triethylammonium-chlorid
12 = N-Mono-t-butylborazyl-pyridinium-chlorid
13 = N-Diethylborazyl-methylammonium-chlorid

b) Chemische Eigenschaften

α) Hydrolyse

Die Borazylammoniumhalogenide lösen sich, wie bereits erwähnt, in Wasser ohne Zersetzung. Sie gleichen in dieser Hinsicht den N-Alkyl-borazanen, nicht jedoch den N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen. Diese Beständigkeit gegenüber Wasser hat man für Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{NRH}_2$ zu erwarten, wenn sie die postulierte Struktur eines Borazylammoniumsalzes besitzen. Sie sind, im Gegensatz zu den N-Alkyl-borazanen, auch gegenüber verdünnten Säuren stabil, was in Übereinstimmung mit der Borazylammoniumstruktur steht.

Man hat jedoch zu folgern, dass diese Verbindungen durch Alkali angegriffen werden. In der Tat wird nach Zusatz von Lauge Wasserstoff und Amin freigesetzt. Anschliessender Säurezusatz führt zur quantitativen Entwicklung des Hydridwasserstoffes.

Unter dem nucleophilen Angriff eines OH^- -Ions wird ein Amin aus dem Borazylammonium-Ion verdrängt und es resultiert zunächst als instabile Zwischenverbindung ein N-Alkyl-B-hydroxy-borazan, das entweder direkt zerfällt oder mit weiterem OH^- ein Dihydroxy-boranat etc. gibt. Aus diesem setzt Säure Wasserstoff frei:



Ob die Borazylammoniumhalogenide auch durch heisse Säuren oder kochendes Wasser hydrolysiert werden, wurde nicht geprüft.

β) Komplexsalzbildung

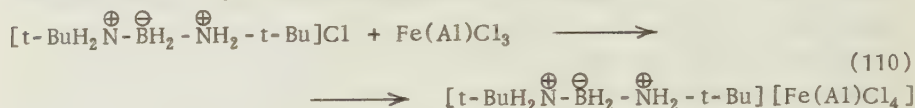
Das Verhalten der Verbindungen $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{NRH}_2$, die wir als Borazylammoniumsalze formulierten, gegenüber organischen Lösungsmitteln und Wasser lässt auf einen ionogenen Charakter der Verbindungen schliessen. Es lag nun nahe, nach chemischen Reaktionen zu suchen, um die Struktur



zu beweisen. Einige, schon recht eindeutige Hinweise geben die auf Seite 54 aufgeführten Punkte.

In obiger Formel liegt das Halogen als Anion vor, das mit geeigneten Verbindungen, wie FeCl_3 oder AlCl_3 , unter Komplexbildung reagieren sollte.

Die Komplexbildner wurden in Äther gelöst und mit der äquivalenten Menge N-Mono-t-butylborazyl-N-mono-t-butyl-ammoniumchlorid versetzt. Das sonst ätherunlösliche Borazylammoniumhalogenid geht bei dieser Reaktion in Lösung. Nach Einengen des Lösungsmittels und Zugabe von Petroläther fallen gelbe (FeCl_3) bzw. farblose (AlCl_3) Kristalle, gemäss der Gleichung

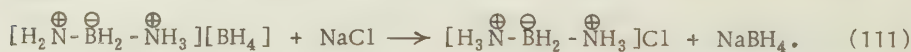


an (Versuche 84 und 85).

Die IR-Spektren dieser Komplexbindungen sind mit dem des eingesetzten Borazylammoniumchlorides identisch. Dies bedeutet, dass durch die Reaktion mit FeCl_3 bzw. AlCl_3 das Borazylammonium-Kation nicht verändert wird, was sich nur durch eine Komplexierung des Chloridions gemäss Gleichung (110) erklären lässt. Da auch diese Verbindungen nur im alkalischen Medium Wasserstoff entwickeln, dürfte ein Beweis für die angenommene Struktur erbracht sein.

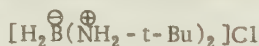
g) Umsetzung mit Lithiumboranat

In der Literatur wird von R. W. PARRY und Mitarbeitern²³ für das "Diammoniakat des Diborans" $2\text{NH}_3 \cdot \text{B}_2\text{H}_6$ eine Struktur $(\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3)\text{BH}_4$ abgeleitet, so dass die Verbindung zweckmässig Borazylammonium-boranat zu nennen ist. Durch Umsetzung dieser Verbindung in flüssigem Ammoniak mit NaCl erhielten sie das auch von uns dargestellte Borazylammoniumchlorid neben Natriumbor-
anat:

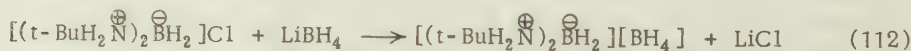


Unter geeigneten Bedingungen sollte diese Umsetzung in entgegengesetzter Richtung zu Borazylammonium-boranaten führen.

Wir setzten daher in Äther Lithiumboranat mit

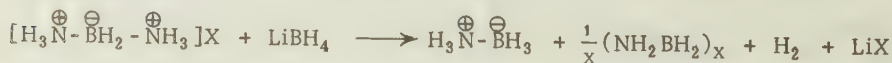


im Sinne der Gleichung



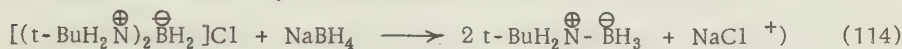
um. Wir erhielten aber nicht das gesuchte Borazylammonium-boranat, sondern N-Mono-t-butyl-borazan (Versuch 86).

Dieses Resultat entspricht der Beobachtung von R. W. PARRY und Mitarbeitern²³, wonach sich Borazylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in flüssigem Ammoniak nach



unter Bildung von Wasserstoff, Borazan, Borazen und Lithiumhalogenid umgesetzt.

Da die Autoren annahmen, dass diese Reaktion durch Lithium-Ionen katalytisch in diese Richtung gelenkt wird, ersetzten wir in Reaktion (112) das Lithiumboranat durch Natriumborant. Aber auch dieser Versuch führte nicht analog der Gleichung (112) zu dem betreffenden Borazylammonium-borant, sondern wir erhielten N-Mono-t-Butyl-borazan und Natriumchlorid (Versuch 87):



δ) Umsetzung mit Thallium(I)-sulfat

Das Halogenidion der Borazylammonium-halogenide lässt sich mit FeCl_3 in ein Tetrachloroferrat(III) überführen. Andererseits gelang der Austausch des Halogenid-Ions gegen ein Borant-Ion nur insofern, als das intermediär gebildete Borazylammonium-borant unter Borazanbildung zerfiel. Da es nicht möglich war, ein Borazylammoniumsulfat aus Borazan und Ammoniumsulfat gemäss



in Chloroform (Versuche 83, 82) darzustellen, versuchten wir ihre Synthese durch doppelte Umsetzung von Borazylammoniumchlorid mit Thallium(I)-sulfat. (Silber- und Kupfersulfat erwiesen sich bei diesen Reaktionen als unbrauchbar, da Reduktion eintrat.) Wir liessen daher in siedendem Chloroform Thalliumsulfat auf N-Mono-t-butylborazyl-mono-t-butylammoniumchlorid nach

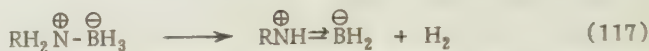


einwirken (Versuch 88). Bei der Aufarbeitung erhielten wir jedoch nur die Ausgangssubstanzen zurück. Das Ausbleiben der Reaktion ist wohl darauf zurückzuführen, dass Thallium(I)-sulfat in siedendem Chloroform sehr schwer löslich ist.

⁺) Bisher gelang es noch nicht, Borazylammonium-borante durch doppelte Umsetzung aus N-Alkyl-borazyl-alkylammonium-halogeniden und Alkali-boranten darzustellen. Das Reaktionssystem weicht unter Borazan-Bildung aus. Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass nur Ammoniak in der Lage ist, Diboran asymmetrisch unter Bildung von Borazylammonium-borant zu spalten, während mit allen anderen Aminen eine symmetrische Spaltung des Diborans unter Bildung von Borazanen erfolgt.

V. Darstellung und Eigenschaften der N-Alkyl-borazene

Die Pyrolyse von N-Alkyl-borazanen führt über die Stufe der N-Alkyl-borazene



zu den N-Alkyl-borazolen



Die Darstellung der N-Alkyl-borazole wurde von einer Reihe von Autoren, darunter W. V. HOUGH, G. W. SCHAEFFER, M. DZURUS und A. C. STEWART ¹³ sowie von H. NÖTH ²¹ eingehend untersucht.

1. Darstellung

Da die N-Trialkyl-borazene kein Wasserstoffatom am Stickstoffatom tragen, ist eine pyrolytische Wasserstoffabspaltung erst bei sehr hohen Temperaturen zu erwarten. Diese Verbindungen sind in der Tat thermisch recht stabil. Ihre Pyrolyse bei hohen Temperaturen ist noch nicht untersucht.

Dagegen können die N-Mono- und N-Dialkyl-borazene in nahezu quantitativer Ausbeute durch Pyrolyse der N-Mono- und -Dialkyl-borazene gewonnen werden. So entsteht aus Diboran und Methyamin bei 100°C nach



das feste, trimere N-Monomethyl-borazan nach A. B. BURG und C. L. RANDOLPH ⁶. Genauere physikalische Angaben über diese trimere Verbindung fehlen. Sie wurde in reiner Form wohl erstmals von R. W. PARRY ²⁴ erhalten.

Weitere N-Monoalkyl-borazene sind nicht bekannt. Wir haben daher die Pyrolyse einiger N-Alkyl-borazene durchgeführt und untersucht, welchen Einfluss die Kettenlänge auf den Polymerisationsgrad der entstehenden Borazene hat. N-Mono-t-butyl-borazan wurde im Bombenrohr drei Stunden auf 140°C erhitzt, wobei sich in nahezu quantitativer Reaktion nach



N-t-Butyl-borazen bildet (Versuch 94).

Erhitzt man jedoch das Borazan höher als auf 160°C, so werden 2 Mol Wasserstoff abgespalten und es entsteht dann gemäss der Gleichung

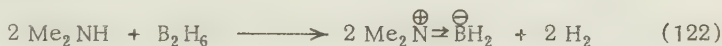


das N-t-Butylborazol ²¹.

In analoger Weise verläuft die Pyrolyse des N-Monomethyl-borazans ^{†)} unter Bildung des entsprechenden Borazens.

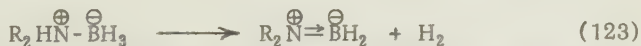
Viel einfacher lassen sich dagegen die N-Dialkyl-borazene darstellen. Da nur 1 Mol Wasserstoff leicht abgespalten werden kann, ist es nicht nötig, eine genaue Zersetzungstemperatur einzuhalten. Von den N-Dialkyl-borazenen ist bislang nur das Methylderivat eingehender untersucht worden.

E. WIBERG, H. BOLTZ und P. BUCHHEIT ³⁸ gingen bei der Darstellung von Diboran und Dimethylamin aus und gelangten bei 200°C zu einem dimeren, kristallinen Produkt vom Schmelzpunkt 73,5°C. Ebenso beschreiben A. B. BURG und C. L. RANDOLPH ⁶ grössere Ansätze, die sie bei 400 Torr in einer Stickstoff-atmosphäre bei 130°C nach



durchführten.

Wir pyrolysierten die aus ätherischer Lösung erhaltenen rohen N-Dialkyl-borazane durch einfaches Kochen unter Rückfluss (N-Dimethyl-, N-Di-n-propyl-, N-Diäthyl-, N-Di-n-butyl- und N-Di-i-butyl-borazan), wobei gemäss der Gleichung



die entsprechenden Borazene entstanden (Versuch 89 f.), über deren Eigenschaften im folgenden Abschnitt näheres berichtet wird.

2. Physikalische Eigenschaften

Die von uns dargestellten N-Alkyl-borazene haben wir durch Schmelzpunkt, Siedepunkt, Molgewicht und IR-Spektren charakterisiert.

a) Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bestimmt. Sie sind, zusammen mit einigen Siede- und Zersetzungspunkten, in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

^{†)} Versuch 95

Tabelle 18

Schmelzpunkte, Siedepunkte und Zersetzungspunkte
einiger N-Alkyl-borazene

Substanz	Schmelzpunkt	Zersetzungs- punkt	Siedepunkt
$\text{MeHN} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	105-106°C	160°C	
$\text{t-BuHN} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	70- 72°C	180°C	
$\text{Me}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	73, 5°C		
$\text{Ät}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	46°C		53-60° / 4 Torr
$\text{n-Pr}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	82°C		
$\text{i-Bu}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	24°C		50-53° / 4 Torr
$\text{n-Bu}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{BH}_2$	-		35-40° / 3 Torr

Aus der Übersicht erkennt man, dass - im Vergleich zu den N-Alkyl-borazanen - bei den N-Monoalkyl- und N-Dialkyl-borazenen die Schmelzpunkte höher liegen als bei den entsprechenden Borazanen, wobei hier eine Gesetzmäßigkeit der Schmelzpunktsänderung festzustellen ist. Die N-Monoalkyl-borazane zersetzen sich bei Temperaturen um 200°C unter Wasserstoffabspaltung zu Borazolen.

b) Löslichkeit

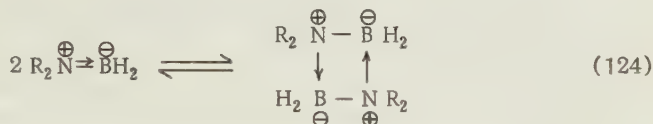
Die N-Alkyl-borazene lösen sich wie die N-Alkyl-borazane gut in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Chloroform, THF und Dioxan. In Tetra-chlorkohlenstoff sind sie schwer löslich. Wegen der besseren Löslichkeit gelingt es nicht, im Gegensatz zu den Borazanen, die Borazene durch Umkristallisation aus Benzol und Petroläther zu reinigen.

In Wasser sind die N-Alkyl-borazene unlöslich. Diese Eigenschaft kann man, wenn nötig, zur Trennung der N-Alkyl-borazene von den N-Alkyl-borazanen herangezogen werden, da letztere in Wasser gut löslich sind.

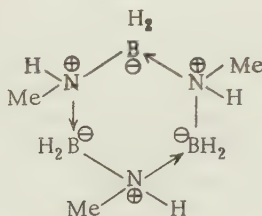
c) Molekulargewichte

Von den N-Alkyl-borazenen ist bekannt, dass sie sehr leicht dimerisieren. Um die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Kettenlänge des Alkylrestes zu ermitteln, haben wir die Molekulargewichte einer Reihe von N-Dialkyl-borazenen kryoskopisch in Benzol gemessen. Damit wurden die Literaturwerte,

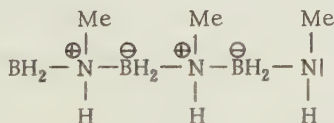
die auf Dampfdichtebestimmungen beruhen, bestätigt. Die Dimerisation (Versuche 89-95) kann wie folgt formuliert werden:



wobei sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in die Lücke des Boratoms einer zweiten Borazennmolekel einlagert. Da mit zunehmender Kettenlänge oder Verzweigung des Alkylrestes bei den N-Dialkyl-borazenen der VANT'HOFFsche Faktor < 2 wird, z.B. bei N-Di-n-butyl- und N-Di-i-butyl-borazenen, muss man annehmen, dass das Monomer-Dimer-Gleichgewicht (124) mit steigender Kettenlänge zur monomeren Form verschoben wird. Hierfür sprechen auch die niedrigen Schmelzpunkte. Eine weitere Ausnahme bildet das N-Monomethyl-borazene, das trimer ist:



Daneben entstehen aber auch hochpolymere N-Methyl-borazene mit Kettenstruktur:



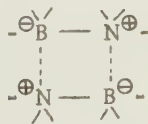
Im Gegensatz zum N-Monomethyl-borazene ist das N-Mono-t-butyl-borazene dimer. Der allgemeine Zug, dass mit grossen, raumfüllenden Gruppen die Bildung niedermolekularer Produkte bevorzugt wird, ist auch hier deutlich zu erkennen.

d) IR-Spektren

Die Spektren der N-Alkyl-borazene sind ausserordentlich bandenreich (vgl. Tabelle 19). Es ist deshalb sehr schwierig eine vollständige und exakte Zuordnung vorzunehmen. Einige allgemeine Betrachtungen im Zusammenhang mit den Spektren der Borazylammoniumsalze und der Borazane erlauben jedoch

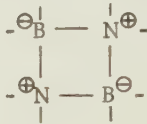
die Zuordnung der wichtigsten Banden.

Da die untersuchten Borazene dimer oder trimer sind, kann eine der B-N-Doppelbindung entsprechende Bande nicht auftreten. Die B-N-Bande wird vermutlich nicht allzusehr von der bei den N-Alkyl-borazanen zu beobachtenden entfernt liegen und im wesentlichen den der Borazylammoniumsalze gleichkommen. Dies wird bei einer Betrachtung der Struktur dieser Verbindungsklassen evident:



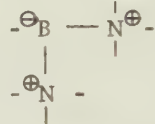
Borazan-
Assoziat

I



Dimeres
Borazen

II



Borazyl-
ammonium-Ion

III

Jedem negativ geladenen Boratom sind also zwei positiv geladene Stickstoffatome benachbart, wobei im Falle I eine "Fernwirkung" auftritt, da keine zweite direkte B-N-Beziehung vorhanden ist. Der Unterschied zwischen II und III besteht darin, dass eine positive Ladung in III nicht kompensiert wird. Hierdurch sollte die B-N-Bindung etwas fester als im dimeren Borazen sein. Im wesentlichen dürfte die Lage der B-N-Bande bei allen Verbindungstypen im gleichen Absorptionsbereich liegen.

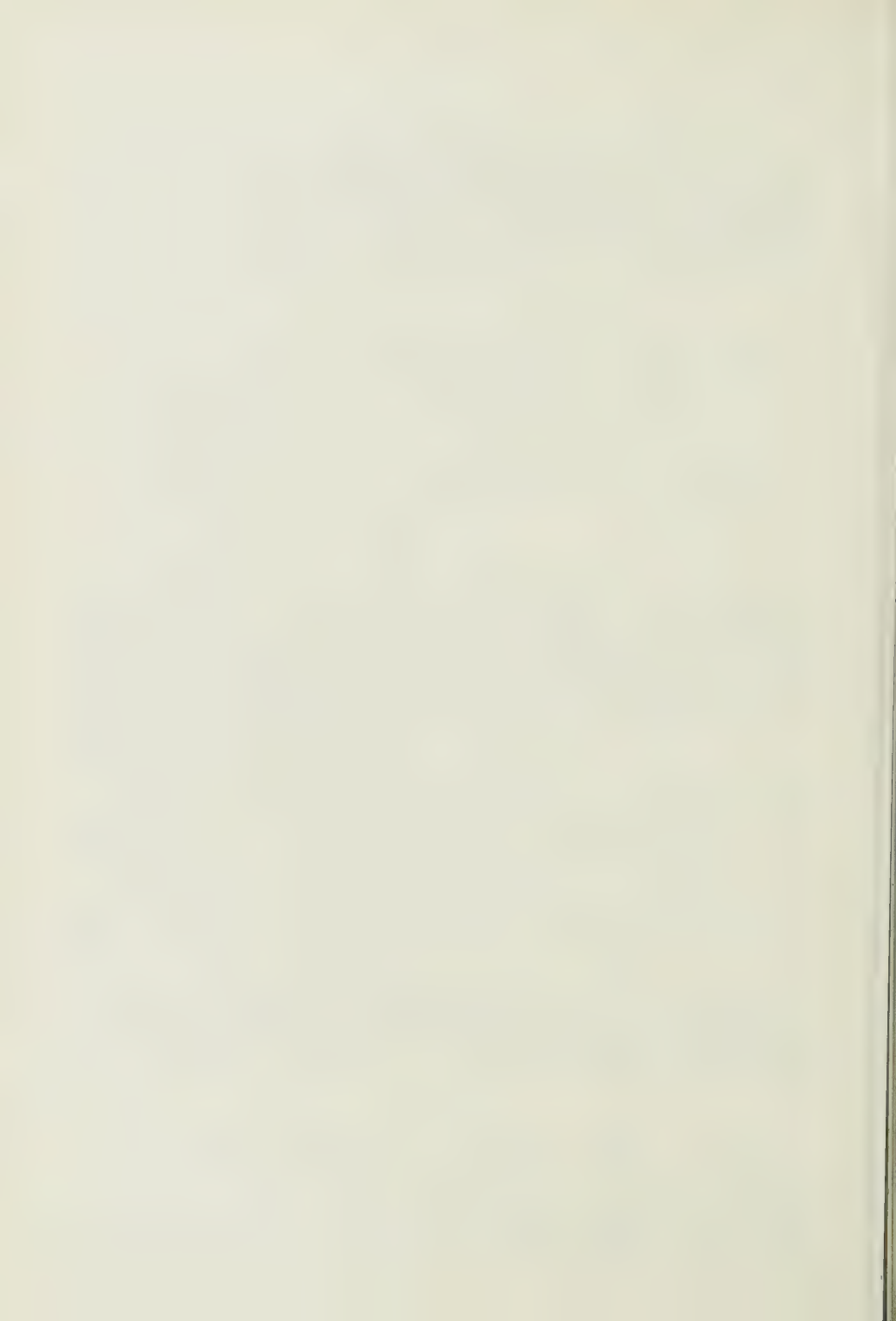
Eine stärkere Verschiebung ist jedoch für die B-H-Valenzschwingungen in II im Vergleich zu I zu erwarten. Sie liegen zwischen $2310-2440 \text{ cm}^{-1}$, also erwartungsgemäss im gleichen Bereich wie die der III-Verbindungen.

Die B-H-Deformationsschwingung unterliegt naturgemäss geringeren Einflüssen. Sie erweist sich als ziemlich lagekonstant und findet sich in den N-Alkyl-borazenen bei $1132-1146 \text{ cm}^{-1}$.

Ein grosser Teil der restlichen Banden kann C-H-, C-C- und C-N-Schwingungen zugeordnet werden. Dennoch bleiben eine Reihe von Banden (Obertöne, Kombinationstöne, Ringschwingungen etc.), deren eindeutige Zuordnung noch aussteht, übrig.

Tabelle 19
IR-Spektren der N-Alkyl-borazene, $R_2-nH_nN^{\oplus}BH_2$

R = Zuordnung	Me	t-Bu	Me ₂	Ät ₂	(n-Pr) ₂	(n-Bu) ₂	(i-Bu) ₂
CH		668	668 685	668		668	668
	720		723			725	715
	741				731 745	733	
	800	800	803	775 792	790	776	
	807		810	808			
	815		814		822	837	825
CH		876		862	864	860	835
	895	888	890		874	888	862
	908	910		900	905	904	897
	924	932	918	926	923	918	925
	962		962			952	952
BH	979	975			975	970	970
		986					
		1006	1005		1000	1000	1005
CN				1022	1020	1018	1018
				1031	1033	1028	1029
	1044	1042	1047	1048			
	1062	1052		1082	1052	1060	
		1085	1075	1085		1084	1071
	1100						1104
BH				1110	1110	1114	1116
	1130		1138				
	1150	1152	1150	1144	1138	1146	1132
BH		1190	1188	1189	1180	1190	1193
			1205				
	1227	1227				1228	1227
BN			1242	1248		1245	1242
	1258					1258	1268
				1277	1267	1272	1272
				1295			1293
		1300	1300		1308	1308	1312
		1340				1332	1338
	1351						
	1362	1364	1375	1380	1380	1379	1372
	1385	1390		1398			1390
CH	1415	1420	1410	1414			1411
	1460	1450		1450	1460		1450
		1478	1470	1468	1470	1472	1472
						1492	1494
		1508				1518	1517
	1925						1900
	2010		2010				
	2042		2060	2080	2038	2040	
	2105				2080		
			2130		2130		
			2190		2222	2230	
BH ν_s	2300		2278	2260		2274	2274
2 (BH)	2309	2310	2345	2310	2330		
BH	2358					2350	2380
		2405	2415			2416	2450
							2480
			2565				2554
CH			2638				
	2702						2720
	2798	2800	2800				
	2895	2860	2860		2860	2860	2900
	2940		2940	2960	2940	2920	
	2979	2980	2990				2978
NH		3130					
	3225	3220					
	3240						



C. Beschreibung der Versuche



I. Ausgangssubstanzen

1. N-Alkylaminhydrochloride

Neben den käuflichen Präparaten des Methyl-, Äthyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumchlorids (E. Merck, Darmstadt) wurden die für die Arbeit benötigten anderen Alkylaminhydrochloride aus den wasserfreien Aminen in Äther nach



durch Einleiten von HCl-Gas dargestellt. Die auf diese Weise gewonnenen Verbindungen fielen in Ausbeuten von 95 bis 100% an.

Analysen für N-, Di- und Trialkylammoniumchloride

Verbindung	% ber.	% gef.
Ät ₂ NH · HCl	32,35	32,33
Pr ₂ NH · HCl	25,75	25,43
i-Pr ₂ NH · HCl	25,75	25,89
Bu ₂ NH · HCl	21,40	21,07
i-Bu ₂ NH · HCl	21,40	21,13
Ät ₃ N · HCl	25,75	25,43
C ₅ H ₅ N · HCl	30,67	30,15
C ₆ H ₁₁ (Me) ₂ N · HCl [†])	21,66	21,28
PhC ₂ H ₆ N · HCl ^{††})	22,49	22,17

[†]) Cyclohexyldimethylaminhydrochlorid

^{††}) β-Phenyläthylaminhydrochlorid

2. Monochlorboran

Es sollte aus (BH₃)₂ und HCl in Äther nach



Monochlorboran gewonnen werden.

Durchführung: Das aus LiBH_4 und BF_3 entwickelte Diboran wird in 250 ml Äther, die in einem 500 ml Kolben mit Eiskochsalzgemisch gekühlt werden, eingeleitet. Man erhält dabei eine 0,2molare ätherische Lösung (BH_3). 200 ml dieser Lösung (40 mMol) werden dann in einen 250 ml Rundkolben abpipettiert und auf -70 bis -80°C mit Trockeneis-Trichloräthylen heruntergekühlt. Unter Feuchtigkeitsausschluss werden dann 19,5 ml einer 2molaren ätherischen HCl -Lösung (39 mMol) zugetropft. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch aus dem Kühlbad entfernt und ca. 2 Stunden stehengelassen. Bei ungefähr -30°C tritt die Umsetzung ein, und es entwickelt sich Wasserstoff. Nach Beendigung der Reaktion werden 3 ml Lösung zum Titrieren entnommen und mit 0,1n Natronlauge gegen Bromthymolblau als Indikator bestimmt. Das Verhältnis Halogen : Bor betrug 1 : 1,01.

Am besten arbeitet man mit einem Unterschuss an HCl , da durch die Wasserstoffentwicklung etwas Diboran mitgerissen wird.

Analyse: Cl^- wird nach Hydrolyse als HCl durch Neutralisation gegen Bromthymolblau titriert, 3 ml = 5,8 ml 0,1n Lauge = 0,19molare Lösung. B wird danach durch Zusatz von Mannit mit Natronlauge bei gleichem Indikator bestimmt. 3 ml = 5,84 ml 0,1n Lauge = 0,192molare Lösung.

Ergebnis: Aus Diboran und HCl -Gas lässt sich in Äther (vgl. H. NÖTH ²¹) Monochlorboran darstellen.

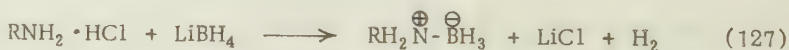
3. Metallhalogenide

Die Metallhalogenide wurden käuflich von der Firma Unfried (E. Merck-Präparate) erworben. NbCl_5 , WCl_6 und VOCl_3 wurden von H. NEUMAIER, F. SCHERER und H. NÖTH zur Verfügung gestellt.

II. Darstellung der N-Alkyl-borazane

1. Darstellung der N-Monoalkyl-borazane

Die N-Monoalkyl-borazane, $\text{RNH}_2\text{-BH}_3$, wurden nach der von H. BEYER ² angegebenen Arbeitsvorschrift aus Monoalkyl-ammoniumchloriden und Lithiumboranat in Äther gemäss der allgemeinen Reaktionsgleichung



dargestellt.

2. Darstellung der N-Dialkyl-borazane

Versuch 1: Umsetzung von Dimethylaminhydrochlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben werden 8,5 g (104 mMol) trockenes Dimethylaminhydrochlorid in ca. 50 ml Äther suspendiert. Unter Feuchtigkeitsausschluss und Rückflusskühlung werden langsam 125 ml einer 0,8molaren Lithiumboranatlösung in Äther (100 mMol) in die Suspension getropft. Durch kräftiges Rühren und Aussenkühlung mit Eiswasser lässt sich eine übermäßige Erwärmung und dadurch Bildung von Borazan vermeiden. Nach 2stündiger Reaktion ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Vom gebildeten Festkörper (LiCl) wird abgesaugt, die Ätherlösung im Vakuum eingeeengt, wobei der Äther in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle zurückgewonnen wird. Im Kolben verbleibt eine in Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 37°C . Die Ausbeute betrug 5,5 g = 93,2% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Mol- verh.	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	105,6	17,72 ml 0,1n Lauge	1,678	1,00	18,15	18,36
N	102,0	17,23 ml 0,1n Säure	1,689	1,01	23,66	23,75
H ⁺	40,0	709 mm, 20,5 ^o 49,6 ml	4,80	2,90	4,80	5,13

Eigenschaften: Das an der Luft relativ beständige Borazan löst sich gut in destilliertem Wasser, Äther, THF, Halogenkohlenwasserstoffen und Benzol. Die Verbindung lässt sich nicht wie das N-Monomethyl-borazan aus Benzol durch Zugabe von Petroläther ausfällen. Ein reines Produkt erhält man durch Destillation im Ölpumpenvakuum oder im HV. Der Siedepunkt beträgt bei einem Druck von 10^{-2} mm 49°C . Eine Zersetzung des Borazans tritt bei $150^\circ - 160^\circ\text{C}$ ein.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumboranat mit Dimethylammoniumchlorid in Äther erhält man ätherlösliches N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 2: Umsetzung von Diäthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Diäthyl-borazan, $\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: In der zur Darstellung in Versuch 1 beschriebenen Apparatur werden unter Feuchtigkeitsausschluss 250 ml einer 0,4molaren ätherischen Lithiumboranat-lösung (100 mMol) durch Zutropfen aus dem aufgesetzten Tropftrichter mit 12 g Diäthylammoniumchlorid zur Reaktion gebracht. Die Tropfenfolge wird so geregelt, dass alle 2 Sekunden ein Tropfen der Lösung zugesetzt wird. Die Reaktion verläuft unter Wasserstoffentwicklung. Nach Ende des Umsatzes in ca. 2 Stunden filtriert man vom Ätherunlöslichen ab und zieht den Äther bei Raumtemperatur ab. Das zurückgebliebene N-Diäthylborazan ist eine klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 84°C bei 4 mm Druck. Die Verbindung schmilzt bei -18°C. Die Ausbeute betrug 8,2 g = 94,2% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	74,2	8,47 ml 0,1n Lauge	1,142	1,00	12,35	12,44
N	88,5	10,11 ml 0,1n Säure	1,142	1,00	16,00	16,10
H ⁺	63,0	718,5 mm, 23°C 52,4 ml	3,238	2,84	3,24	3,48

Eigenschaften: Das in allen organischen Lösungsmitteln lösliche Produkt ist an der Luft stabil und zeigt gute Löslichkeit in destilliertem Wasser. Es lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 200°C. Das N-Diäthylborazan wird, wie alle N-disubstituierten Borazane erst durch konzentriertere Mineralsäuren zersetzt.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Diäthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther bildet sich unter Wasserstoffentwicklung ätherunlösliches Lithiumchlorid und ätherlösliches N-Diäthylborazan $\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 3: Umsetzung von Di-n-propylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-n-propylborazan, $\text{Pr}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Zur Durchführung und Aufarbeitung vgl. Versuch 2. Wir setzten 14,5 g (105 mMol) Di-n-propylaminhydrochlorid, suspendiert in 60 ml Äther, mit 133 ml einer 0,7molaren ätherischen Lithiumboranat-lösung um. Als ätherlösliches Reaktionsprodukt erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 30°C. Ausbeute 11 g = 95% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Pr}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	118,0	9,97 ml 0,1n Lauge	0,845	1,00	9,14	9,40
N	595,5	50,43 ml 0,1n Säure	0,847	1,00	11,76	12,18
H ⁺	89,0	726 mm, 22°C 58,6 ml	2,599	3,07	2,60	2,63

Eigenschaften: Die an der Luft recht beständige Substanz destilliert im Vakuum bei 108°C und 4 Torr. Sie ist in destilliertem Wasser und Äther, Petroläther, Benzol oder Halogenkohlenwasserstoffen löslich. Oberhalb 140°C wird das Borazan unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Mit Alkoholen und konzentrierten Säuren reagiert das Borazan unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Aus Lithiumboranat und Di-n-propylammoniumchlorid erhält man N-Di-n-propyl-borazan.

Versuch 4: Umsetzung von Di-i-propylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-i-propyl-borazan, $\text{i-Pr}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Durchführung und Aufarbeitung wie bei Versuch 2. Wir setzten 14,5 g Di-i-propylaminhydrochlorid (105 mMol) mit 200 ml einer 0,5molaren ätherischen LithiumboranatLösung (100 mMol) bei 0°C um. Das N-Di-i-propyl-borazan fällt als kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 23°C an. Ausbeute 11,3 g = 98% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{i-Pr}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	122,0	10,45 ml 0,1n Lauge	0,856	1,00	9,27	9,4
N	168,0	14,24 ml 0,1n Säure	0,848	0,99	11,81	12,18

Eigenschaften: Das N-Di-i-propyl-borazan ist an der Luft recht stabil. Es löst sich in destilliertem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Die Verbindung siedet bei 88°C und 1 Torr und zersetzt sich bei 250°C. Von Alkohol und kon-

zentrierten Säuren wird sie unter Wasserstoffentwicklung angegriffen.

Ergebnis: Aus Lithiumboranat und Di-i-propylammoniumchlorid erhält man N-Di-i-propyl-borazan, $i\text{-Pr}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 5: Umsetzung von Di-n-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-n-butylborazan, $\text{Bu}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Durchführung und Aufarbeitung wie bei Versuch 2. Wir setzten 16 g Di-n-butylaminhydrochlorid (107 mMol) in 60 ml Äther mit 125 ml einer 0,8molaren ätherischen Lithiumboranatlösung (100 mMol) bei 0°C um. Das N-Di-n-butyl-borazan schmilzt bei 15°C.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Mol- verh.	$\text{Bu}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	142,0	9,74 ml 0,1n Lauge	0,682	1,00	7,42	7,56
N	533,0	36,10 ml 0,1n Säure	0,677	0,99	9,49	9,79
H ⁺	112,0	717 mm, 15°C 59,7 ml	2,023	2,98	2,02	2,11

Eigenschaften: Das Borazan ist eine zähe ölige Flüssigkeit vom Schmelzpunkt 15°C. Es ist in destilliertem Wasser und in organischen Lösungsmitteln löslich. Oberhalb 120°C tritt Zersetzung ein. Von Säuren und Alkoholen wird es unter Wasserstoffentwicklung angegriffen.

Ergebnis: Aus Di-n-butylammoniumchlorid und Lithiumboranat erhält man N-Di-n-butyl-borazan, $\text{Bu}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 6: Umsetzung von Di-i-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Di-i-butyl-borazan, $i\text{-Bu}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Zur Versuchsführung vgl. Versuch 2. 16 g Di-i-butylaminhydrochlorid (107 mMol), suspendiert in 80 ml Äther, werden mit 133 ml einer 0,7molaren ätherischen Lithiumboranatlösung (93 mMol) ungesetzt. Das Di-i-butyl-borazan ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 19°C erstarrt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Mol- verh.	i-Bu ₂ HN [⊕] -BH ₃ [⊖] % gef.	% ber.
B	191,0	12,49 ml 0,1n Lauge	0,654	1,00	7,07	7,56
N	314,3	20,90 ml 0,1n Säure	0,665	1,02	9,35	9,79
H ⁺	54,8	721 mm, 19°C 29,3 ml	2,076	3,17	2,08	2,11

Eigenschaften: Das farblose Borazan schmilzt bei 19°C zu einer öligen Flüssigkeit. Es ist in Äther, Benzol, Halogenkohlenwasserstoffen und destilliertem Wasser löslich. Es zersetzt sich oberhalb von 150°C unter Wasserstoffentwicklung. Von Alkohol und Mineralsäuren wird das Borazan zersetzt.

Ergebnis: Die Reaktion von Lithiumboranat und Di-i-butylammoniumchlorid führt zum N-Di-i-butyl-borazan, i-Bu₂HN[⊕]-BH₃[⊖].

Versuch 7: Umsetzung von Di-t-butylamin mit Diboran in Äther zu N-Di-t-butyl-borazan, t-Bu₂HN[⊕]-BH₃[⊖].

Durchführung: In der Hochvakuumapparatur werden auf 3,14 mMol Di-t-butylamin 5,15 mMol Diboran bei -178°C aufkondensiert. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf ca. -75°C erwärmt. Bei dieser Temperatur tritt eine langsame Reaktion ein. Nach ½ Stunde wurde die Reaktion durch Erwärmen auf Raumtemperatur vervollständigt und nach Einfrieren überschüssiges Diboran bei -78,5°C abdestilliert. Da 3,59 mMol Diboran zurückgemessen wurden, haben 5,15 - 3,59 = 1,56 mMol Diboran reagiert. Also beträgt das Umsetzungsverhältnis (t-C₄H₉)₂NH : BH₃ = 1,00 : 0,995. Die in feinen Kristallen anfallende Substanz schmilzt bei 111° bis 112°C. Auf eine Analyse dieser Verbindung wurde verzichtet, da Di-t-Butylamin mit Diboran im Molverhältnis 2 : 1 abreagierte, ohne dass Wasserstoff gebildet wurde.

Ergebnis: Diboran und Di-t-Butylamin geben bei -75°C im Hochvakuum N-Di-t-butyl-borazan.

3. Darstellung der N-Trialkyl-borazane

Versuch 8: Umsetzung von Trimethylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Trimethyl-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: In der in Versuch 1 beschriebenen Apparatur werden 10 g (105 mMol) Trimethylaminhydrochlorid mit 125 ml einer 0,8molaren ätherischen Lithiumboranat-lösung (100 mMol) unter Rühren bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach der Umsetzung wird das gebildete Lithiumchlorid und nicht umgesetztes Aminhydrochlorid abfiltriert und der Äther im Vakuum eingeeengt. Man erhält so das in Nadeln kristallisierende N-Trimethyl-borazan vom Schmelzpunkt 94°C in 100proz. Ausbeute (7,29 g).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	58,4	8,00 ml 0,1n Lauge	0,137	1,00	14,62	14,85
N	70,0	9,35 ml 0,1n Säure	0,133	0,97	18,71	19,19
H ⁺	45,5	718 mm, 23°C 47,15 ml	0,403	2,94	4,03	4,13

Eigenschaften: Das N-Trimethylborazan ist an der Luft sehr stabil. Im Hochvakuum lässt es sich schon bei 0°C sublimieren. Es ist in destilliertem Wasser schwer löslich, jedoch zeigt es in organischen Lösungsmitteln gute Löslichkeit. Im Bombenrohr zersetzt sich die Substanz oberhalb 250°C . Nur konzentrierte Mineralsäuren und Alkohole wirken zersetzend auf das Produkt ein.

Ergebnis: Die Reaktion von Trimethylammoniumchlorid und Lithiumboranat führt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. W. SCHAEFFER und E. R. ANDERSON²⁵ zum N-Trimethyl-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 9: Umsetzung von Triäthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Triäthyl-borazan, $\text{Et}_3\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: 14 g (102 mMol) Triäthylammoniumchlorid werden in einem 250 ml Dreihalskolben unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit 200 ml einer 0,5molaren ätherischen Lithiumboranat-lösung (100 mMol) umgesetzt (vgl. Versuch 8). Aufarbeitung analog Versuch 8. Man erhält eine klare Flüssigkeit, die bei einem Druck von 10^{-4} Torr bei 42°C siedet.

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Ät}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	100,0	8,64 ml 0,1n Lauge	0,086	1,00	9,34	9,40
N	82,5	6,98 ml 0,1n Säure	0,085	0,99	11,85	12,19
H ⁻	57,3	722 mm, 25°C 37,6 ml	0,254	2,97	2,54	2,63

Eigenschaften: Die erhaltene Flüssigkeit hat einen Schmelzpunkt von -2° bis -1°C . Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther Benzol und Halogenkohlenwasserstoffen aber gut löslich. Von konzentrierten Mineralsäuren und Alkohol wird sie zersetzt.

Ergebnis: Triäthylaminhydrochlorid reagiert mit Lithiumboranat zu N-Triäthylborazan, $\text{Ät}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Versuch 10: Umsetzung von Pyridiniumchlorid mit Lithiumboranat zu N-Cyclopentatrien-borazan, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Wie in Versuch 2 beschrieben, werden 15g Pyridiniumchlorid (103 mMol) mit 125 ml einer 0,8molaren ätherischen LithiumboranatLösung (100 mMol) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird eine farblose Flüssigkeit vom Schmelzpunkt 11°C (Lit. 11°C) erhalten. Die Ausbeute beträgt 9,0g = 96,3% der Theorie.

Ergebnis: Die Reaktion von Pyridiniumchlorid mit Lithiumboranat führt zum N-Cyclopentatrien-borazan.

4. Darstellung weiterer N-Alkyl-borazane

Versuch 11: Umsetzung von N-Dimethylcyclohexylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N-Dimethyl(cyclohexyl)borazan, $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$.

Durchführung: Unter Ausschluss von Feuchtigkeit werden in einem 250 ml Kolben in der üblichen Weise (vgl. Versuch 2), 17g N-Dimethyl-cyclohexyl-

aminhydrochlorid (104 mMol) mit 133 ml einer 0,7molaren ätherischen Lithiumboranat-lösung (93 mMol) zur Reaktion gebracht. Nach ca. 2 Stunden trennt man vom Ätherunlöslichen ab und verjagt den Äther im Vakuum. Das N-Dimethylcyclohexyl-borazan kristallisiert in Blättchen, die bei 39°C schmelzen.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}_3}$ % gef.	% ber.
B	185,2	11,90 ml 0,1n Lauge	0,642	1,00	6,95	7,67
N	185,2	12,50 ml 0,1n Säure	0,676	1,05	9,45	9,93
H ⁺	70,4	719 mm, 23°C 35 ml	1,923	2,99	1,92	2,14

Eigenschaften: Die blättrige Verbindung löst sich in Wasser, Benzol, THF, Dioxan und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Gegen Säure ist sie instabil und zerfällt unter Wasserstoffentwicklung. Laugen zersetzen die Substanz erst bei Siedetemperatur.

Ergebnis: Die Reaktion von N-Dimethylcyclohexylammoniumchlorid mit Lithiumboranat führt zum N-Dimethylcyclohexyl-borazan.

Versuch 12: Umsetzung von N- β -Phenyläthylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther zu N- β -Phenyläthyl-borazan, $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}_3}$

Durchführung: In der Standardapparatur zur Darstellung von Borazanen werden 15,0 g (111 mMol) β -Phenyläthylammoniumchlorid mit 125 ml einer 0,8molaren ätherischen Lithiumboranat-Lösung (100 mMol) zur Reaktion gebracht (vgl. Versuch 2). Nach Aufarbeitung des Umsatzgemisches erhält man ein bei -30°C schmelzendes Öl. Die Ausbeute betrug 12 g = 88,9% der Theorie. Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung konnte die Verbindung nicht analysenrein dargestellt werden.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{PhC}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	154,7	10,12 ml 0,1n Lauge	0,655	1,00 *	7,04	8,02
N	164,4	11,12 ml 0,1n Säure	0,676	1,03	9,47	10,37
H ⁺	64,7	34,4 ml 23°C, 723 mm	2,085	3,18	2,09	2,24

Eigenschaften: Die Verbindung hydrolysiert sehr schnell an der Luft. Im Vakuum lässt sich der Äther nicht völlig abziehen, ohne dass sich die Verbindung zu zersetzen beginnt. In Säuren ist sie, wie alle N-Alkyl-borazane, instabil. Alkali wirkt nicht zersetzend auf die Substanz. Die Löslichkeit ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut.

Ergebnis: Aus Lithiumboranat und β -Phenyläthylaminhydrochlorid bildet sich N- β -Phenyläthyl-borazan, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_3^{\ominus}$.

III. Molekulargewichtsbestimmung

1. Allgemeines

Die Molekulargewichte der zu untersuchenden Substanzen wurden kryoskopisch in Benzol, Dioxan und Wasser in einer Molekulargewichtsbestimmungsapparatur nach BECKMANN bestimmt. Das zur Bestimmung als Lösungsmittel verwendete Benzol und Dioxan wurde über Natrium getrocknet.

Je Bestimmung wurden drei Temperaturmesswerte abgelesen, deren Mittel zur Errechnung der Gefrierpunktserniedrigung diente. Die Konzentrationsreihen wurden durch Zugabe weiterer Substanz zur gleichen Lösung, im allgemeinen bis zur Sättigung, durchgeführt. Das Molekulargewicht errechnet sich nach der Formel

$$\bar{M} = \frac{S \cdot K \cdot 1000}{L \cdot \Delta T}$$

($\bar{M}$ = ermitteltes Molgewicht, K = Gefrierpunktskonstante, S = Einwaage in g, L = Gewicht des Lösungsmittels in g, ΔT = Temperaturdifferenz). Aus $\bar{M}$ und dem errechneten Molgewicht $M_{\text{ber.}}$ ergibt sich der VAN'T HOFF'sche Faktor i, der ein Mass für die Assoziation darstellt, zu

$$i = \frac{\bar{M}}{M_{\text{ber.}}}$$

Es wurden stets 25 g Lösungsmittel, so nicht besonders angeführt, verwendet.

2. Durchführung und Ergebnisse

a) Molgewicht des Borazans, $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in destilliertem Wasser

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	2,760			
48,5	2,636	0,124	29,1	0,94
98,5	2,520	0,240	30,5	0,99
144,1	2,415	0,345	30,9	1,00

b) Molgewicht von N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	1,400			
42,0	1,280	0,120	71,4	1,21
64,4	1,212	0,188	69,9	1,19
99,4	1,121	0,279	72,7	1,23
142,4	1,021	0,379	76,7	1,30
221,1	0,851	0,549	82,2	1,41
321,1	0,657	0,743	88,2	1,49
432,6	0,458	0,942	93,7	1,59
557,1	0,258	1,142	99,5	1,69

c) Molgewicht von N-Diäthyl-borazan, $\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	4,160			
117,0	3,960	0,200	115,9	1,33
234,0	3,802	0,358	124,6	1,43
351,0	3,631	0,529	123,1	1,42
468,0	3,498	0,662	126,5	1,45
585,0	3,368	0,792	128,1	1,47
702,0	3,265	0,895	132,5	1,52
819,0	3,152	1,008	133,0	1,53

(Da bei dieser Bestimmung 1 ml einer benzolischen Lösung des Borazans verwendet wurde, wurde bei der Berechnung des Molgewichtes jeweils das Gewicht von 1 ml Benzol zu dem vorgelegten addiert.)

d) Molgewicht von N-Di-n-propyl-borazan, $\text{Pr}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	4,135			
70,0	4,020	0,115	124,2	1,08
96,0	3,891	0,154	127,2	1,11
213,2	3,805	0,330	131,8	1,15
327,7	3,655	0,480	138,3	1,20
428,5	3,530	0,605	144,5	1,26
668,5	3,249	0,886	153,9	1,34
946,8	2,939	1,196	161,5	1,40
1415,8	2,444	1,691	170,5	1,48
1947,3	1,910	2,225	181,8	1,57

e) Molgewicht von N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in Wasser.
Lösungsmittel: 22 g destilliertes Wasser.

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	4,210			
69,0	4,110	0,100	58,3	0,99
137,0	4,015	0,195	59,4	1,01
250,0	3,865	0,345	61,3	1,04

f) Molgewicht von N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, in Dioxan.
Lösungsmittel: 26 g Dioxan.

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	5,180			
115,0	4,851	0,329	65,7	1,12
228,0	4,548	0,632	68,1	1,16
304,0	4,359	0,821	69,8	1,18

g) Molgewicht von N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan, $t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{Cl}^{\ominus}$,
in Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	3,622			
21,0	3,589	0,033	132,6	1,09
83,0	3,526	0,096	175,3	1,44
105,0	3,505	0,117	230,5	1,90
150,0	3,461	0,161	190,1	1,57 +)

+) Lösung bereits gesättigt

h) Molgewicht von M-Trimethyl-B-monochlor-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{Cl}^{\ominus}$,
in Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Mol- gew.	i
	3,625			
33,0	3,560	0,065	103,6	0,96
80,0	3,470	0,155	105,1	0,98
120,0	3,409	0,216	113,7	1,06
179,5	3,290	0,335	109,2	1,02
256,5	3,170	0,455	115,2	1,07
331,5	3,060	0,565	119,1	1,11
394,0	2,970	0,655	122,7	1,14

IV. Dipolmessungen an N-Alkyl-borazanen und N-Alkyl-B-monochlor-borazanen

1. Allgemeine Versuchsbeschreibung

a) Durchführung

Alle Messungen erfolgten unter Feuchtigkeitsausschluss bei 25°C in verdünnten, benzolischen Lösungen. Die Anordnung des Dipolmeters, sowie die Methode zur Bestimmung der Brechungsindices und der Dichten wurden in unveränderter Form von E. WEISS³⁷ übernommen.

Ebenso geht aus dieser Arbeit das Verfahren zur Auswertung nach HEDESTRAND hervor.¹¹

b) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Die Dielektrizitätskonstante wurde mit einem Dipolmeter (DM 01) von Dr. K. SLEVOGT³² bestimmt. Das Gerät arbeitet nach der bekannten Überlagerung zweier temperaturstabilisierter Schwingkreise, deren Frequenzen 1800 bzw. 1000 kHz betragen. Die Überlagerung des festen Schwingkreises mit dem Messkreis wird über eine BRAUNsche Röhre verstärkt. Es kann so noch die fünfte Dezimale der Dielektrizitätskonstanten erfasst werden. Die Eichung ist so auszuführen, dass zwei Fixpunkte im Kompensations-Drehkondensator des Messkreises durch zwei hochgereinigte Lösungsmittel (Benzol, Cyclohexan)¹⁰ festgelegt werden, zwischen denen linear interpoliert wird.

$$\begin{array}{cc} \epsilon^{25^{\circ}} = 2,2725, & \epsilon^{25^{\circ}} = 2,0148. \\ \text{Benzol} & \text{Cyclohexan} \end{array}$$

Die vergoldete, 4 ml fassende Messzelle wurde mit einem Höppler-Ultharmostaten auf $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ temperaturkonstant gehalten.

c) Reinigung der Eichflüssigkeiten

Benzol, kristallisierbar, p.A. der Firma E. Merck, wurde pro Liter Benzol zweimal nacheinander mit je 70 ml konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt und im Scheidetrichter abgetrennt. Nach dem Waschen mit Wasser, dann 2n NaOH und wieder mit Wasser wurde es über CaCl_2 getrocknet und nach dem Abdekantieren mit Natriumdraht versetzt. Von diesem wurde das Benzol über eine lange, mit Raschigringen gefüllte Kolonne abdestilliert. Die mittlere Fraktion von konstantem Brechungsindex wurde durch partielles Ausfrieren feingereinigt.

$$\text{Dichte } d_4^{25} = 0,8737 \pm 0,0001 \text{ g/ml; } n_D^{25} = 1,4979 \pm 0,0001.$$

Cyclohexan wurde von Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für die Eichung zur Verfügung gestellt.

Dichte $d_4^{25} = 0,7738 \pm 0,0001 \text{ g/ml}$; $n_D^{25} = 1,4236 \pm 0,0001$.

Für die Messungen ist absolute Trockenheit der Lösungsmittel erforderlich. Die hierzu benötigte Umlaufapparatur nach R. SCHUPP und R. MECKE²⁰ in der abgeänderten Form von G. KORTÜM¹⁸ gestattet es, das Lösungsmittel unter Rückfluss zum Sieden über Natrium zu erhitzen und nach Bedarf der Apparatur zu entnehmen.

d) Bestimmung der Dichte

Die Dichte wurde in einem Pyknometer nach G. BRIEGLEB³ ebenfalls bei $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Empfindlichkeit der Messung kann mit $\frac{\Delta \rho}{\rho} = 5 \cdot 10^{-5}$ angegeben werden.

e) Bestimmung des Brechungsindex

Ein beheizbares ABBE-Refraktrometer gestattet die Ablesung der Brechungsindices für die Na-D-Linie bei $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

2. Messergebnisse

Erklärung der in der nachfolgenden Zusammenstellung verwendeten Abkürzungen:

x_2 = Molenbruch; $\Delta \epsilon_{1,2}$, $\Delta \rho_{1,2}$, $\Delta n^2_{1,2}$ = Änderung der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und des Quadrates des Brechungsindex; a, b, c = Steigung der Dielektrizitätskonstanten-, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven; P_2 = gesamte Molpolarisation der gelösten Substanz; D_E^P = Elektronenpolarisation für Na-D-Linie; μ = Dipolmoment in Debye (D).
Lösungsmittel: Index 1; gelöste Substanz: Index 2; Lösung: Index 12.

Die angesetzte Atompolarisation ist in Prozenten der Elektronenpolarisation als Index von μ geschrieben. Die Fehlergrenze der Messergebnisse wird durch das graphische Mittelungsverfahren bestimmt.

a) N-Monomethyl-borazan, $\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

x_2	$\Delta\varphi_{12}$	$\Delta\varepsilon_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$		
0,003229	-0,00152	0,12136	0,0003	a = 37,250	
0,003755	-0,00148	0,14342	0,0012	b = -0,3571	$P_{2\infty} = 563,54$
0,004960	-0,00139	0,18298	0,0018	c = 0,3571	$P_E = 10,81$
0,003135	-0,00104				
0,004937	-0,00167				
0,002839	-0,00115				

$$\mu_{15\%} = 5,19 \pm 0,04 \text{ D.}$$

b) N-Mono-n-propyl-borazan, $\text{PrH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

0,002596	-0,00120	0,08038	0,0009	a = 30,769	
0,004777	-0,00138	0,14719	0,0015	b = -0,3076	$P_{2\infty} = 479,05$
0,006250	-0,00176	0,19170	0,0021	c = 0,3226	$P_E = 20,58$

$$\mu_{15\%} = 4,72 \pm 0,03 \text{ D.}$$

c) N-Mono-t-butyl-borazan, $\text{t-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

0,004737	-0,00125	0,13683	0,0000	a = 30,117	
0,007507	-0,00212	0,21956	0,0021	b = -0,2942	$P_{2\infty} = 472,92$
0,005712	-0,00160	0,17152	0,0012	c = 0,333	$P_E = 25,08$
0,006018	-0,00167	0,18071	0,0015		

$$\mu_{15\%} = 4,64 \pm 0,05 \text{ D.}$$

d) N-Dimethyl-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

0,003133	-0,00135	0,10205	0,0009	a = 33,000	
0,004464	-0,00162	0,14994	0,0012	b = -0,357	$P_{2\infty} = 503,77$
0,003719	-0,00147	0,11652	0,0012	c = 0,278	$P_E = 16,69$

$$\mu_{15\%} = 4,87 \pm 0,03 \text{ D.}$$

e) N-Di-n-propyl-borazan, $\text{Pr}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$

0,004599	-0,00155	0,12700	0,0024	a = 28,571	
0,008187	-0,00278	0,24043	0,0030	b = -0,323	$P_{2\infty} = 459,87$
0,006190	-0,00187	0,18031	0,0027	c = 0,433	$P_E = 33,08$

$$\mu_{15\%} = 4,55 \pm 0,05 \text{ D.}$$

f) N-Trimethyl-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-B}^{\ominus}\text{H}_3$

x_2	$\Delta q_{1,2}$	$\Delta \varepsilon_{1,2}$	$\Delta n_{1,2}^2$		
0,008493	-0,00232	0,23393	0,0027	a = 27,333	
0,006320	-0,00157	0,17663	0,0021	b = -0,294	$P_{2\infty} = 427,26$
0,005163	-0,00134	0,14169	0,0015	c = 0,333	${}^{\text{P}}_D E = 20,38$
				$\mu_{15\%} = 4,45 \pm 0,05 \text{ D.}$	

g) N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan, $\text{t-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-B}^{\ominus}\text{H}_2\text{Cl}$

0,001161	-0,00043			a = 40,000	$P_{2\infty} = 627,34$
0,002565	-0,00015			b = +0,526	${}^{\text{P}}_D E = 33,91$
0,002152	-0,00009	0,08855	0,00	c = 0,00	
0,001282		0,05754	0,00		
0,000921		0,04019	0,00		
				$\mu_{15\%} = 5,37 \pm 0,05 \text{ D.}$	

h) N-Trimethyl-B-monochlor-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-B}^{\ominus}\text{H}_2\text{Cl}$

0,001872	-0,00120	0,06830	0,00	a = 40,500	$P_{2\infty} = 629,49$
0,003093	-0,00155	0,12521	0,00	b = +0,055	${}^{\text{P}}_D E = 34,27$
0,002154	-0,00114	0,09420	0,00	c = 0,000	
0,004816	-0,00139				
				$\mu_{15\%} = 5,37 \pm 0,04 \text{ D.}$	

V. Darstellung von B-p-Hydroxyphenyloxy-borazanen

Versuch 13: Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Monomethyl-borazan zu N-Monomethyl-B-di-p-hydroxyphenyloxy-borazan,
 $\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-B}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

Es wurde versucht, p-Benzochinon mit N-Monomethyl-borazan nach



umzusetzen.

Durchführung: 0,90 g (8,36 mMol) p-Benzochinon werden in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren 20 ml einer 0,125 g (2,79 mMol) N-Monomethyl-borazan

enthaltenden Ätherlösung zugetropft. Während der Reaktion tritt eine Erwärmung und eine schwarzbraune Färbung auf, die langsam unter Bildung eines gelb gefärbten Festkörpers verschwindet. Nach 24 Stunden wird von der gelben Lösung durch eine geschlossene Glasfilternutsche G 3 abfiltriert und der Äther vom Filtrat abgezogen. Hierbei bleiben 0,3 g goldgelber, mit einigen schwarzen Krusten durchsetzter Kristalle vom Schmelzpunkt 116°C (p-Chinon) zurück. Der abfiltrierte Niederschlag wird zweimal mit je 10 ml Äther gewaschen und im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 0,65 g = 90%, bezogen auf die Verbindung $\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.[†])

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ % gef.	% ber.
B	120,2	4,4 ml 0,1n Lauge	0,366	1,00	3,96	4,14
N	96,6	3,5 ml 0,1n Säure	0,363	0,99	5,07	5,36
H ⁺	250,0	718 mm, 22°C 23 ml	0,359	0,98	0,36	0,39

Eigenschaften: Die Substanz schmilzt oberhalb 250°C . Mit verdünnter Säure zersetzt sich die Verbindung unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Hydrochinon. An der Luft wird die schwach gelb gefärbte Substanz allmählich schwarzbraun.

Ergebnis: Bei der Reaktion von 3 Mol p-Benzochinon mit 1 Mol N-Monomethylborazan werden nicht 3, sondern nur 2 Mol des Chinons unter Bildung vom N-Monomethyl-B-dihydroxyphenyloxy-borazan reduziert.

Versuch 14: Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Dimethylborazan in Benzol zu N-Dimethyl-B-bis-p-hydroxyphenyloxy-borazan
 $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

Im folgenden Versuch sollte untersucht werden, wieviel Mol p-Chinon von N-Dimethylborazan reduziert werden.

[†]) Ein Teil der Substanz wurde mit Säure zersetzt und mit Äther extrahiert. Aus der organischen Phase liess sich Hydrochinon, Smp. 170°C , isolieren.

Durchführung: In 2 Parallelversuchen werden je 0,64 g (5,93 mMol) Benzo-
chinon in ca. 70 ml Benzol gelöst. In die Lösung a) werden langsam 0,175 g
(2,96 mMol) Dimethylborazan (Molverhältnis Chinon : Borazan = 2 : 1) in
Benzollösung zugetropft. Nach 30 Minuten fällt ein leicht schwarzbraun gefärb-
ter Niederschlag aus. Die Lösung selbst ist rotgelb gefärbt, d.h. noch chinonhal-
tig. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden stehen und filtriert den Nie-
derschlag unter Feuchtigkeitsausschluss ab.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ % gef.	% ber.
H ⁺	51,0	722 mm, 28°C 4,6 ml	0,34		0,34	0,37

In die Lösung b) lässt man 10 ml einer 0,117 g (1,98 mMol) Dimethyl-borazan
enthaltenden Benzollösung zutropfen (Molverhältnis Chinon : Borazan = 3 : 1).
Die Reaktion verläuft wie in Versuch a). Die Lösung bleibt bis Ende der Reak-
tion tiefgelbrot gefärbt. Nach Abtrennen des Niederschlages wird das Filtrat bis
zur Trockne eingengt. Es bleibt ein goldgelber Rückstand mit einigen schwar-
zen Krusten zurück, der nach Sublimation einen Schmelzpunkt von 116°C hat
(p-Chinon). Der abfiltrierte Niederschlag wird einige Male mit Benzol gewa-
schen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich bei 170°C. Die
Ausbeute an N-Dimethyl-B-bis-p-hydroxyphenyloxy-borazan betrug 0,56 g =
84% der Theorie.

Analysenergebnisse:

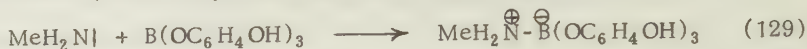
Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}^{\ominus}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ % gef.	% ber.
B	72,1	2,60 ml 0,1n Lauge	0,361	1,00	3,90	3,99
N	60,0	2,12 ml 0,1n Säure	0,353	0,98	4,95	5,17
H ⁺	54,0	720 mm, 20°C 4,7 ml	0,343	0,95	0,34	0,37

Eigenschaften: Die recht stabile Substanz löst sich in Wasser und Alkohol unter
Zersetzung. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Ergebnis: N-Dimethyl-borazan reagiert nur im Molverhältnis 1 : 2 mit p-Benzo-
chinon zu N-Dimethyl-B-bis-p-hydroxyphenyloxy-borazan.

Versuch 15: Umsetzung von Methylamin mit Tris-p-hydroxyphenylborat in Äther.

Es wurde versucht, aus Methylamin und Tris-p-hydroxyphenylborat nach



das N-Monomethyl-B-tris-p-hydroxyphenyloxy-borazan darzustellen.

Durchführung: In Äther gelöstes Tris-p-hydroxyphenylborat, dargestellt aus BCl_3 und Hydrochinon nach H. BEYER², wird unter Rühren mit Methylamin, das aus trockenem Methylammoniumchlorid und konzentrierter Lauge bei 50°C entwickelt und über Ätzkali getrocknet wird, umgesetzt. Da nach dem Einleiten von überschüssigem Amin keine Trübung erfolgte, wurde der Äther abgesaugt. Als Rückstand verblieb das eingesetzte Tris-p-hydroxyphenylborat.

Ergebnis: Methylamin reagiert nicht mit Tris-p-hydroxyphenylborat zu N-Monomethyl-B-tris-p-hydroxyphenyloxy-borazan.

Versuch 16: Umsetzung von p-Benzochinon mit N-Trimethyl-borazan in Benzol.

Es sollte untersucht werden, ob p-Benzochinon mit N-Trimethylborazan nach



reagiert.

Durchführung: In der schon beschriebenen Weise werden 0,70 g p-Benzochinon (6,54 mmol) mit 0,48 g N-Trimethyl-borazan (6,55 mmol) in Äther zur Reaktion gebracht. Da in der Kälte keine Umsetzung erfolgte (Dunkelfärbung der Lösung, Niederschlagsbildung), wurde die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Die Lösung färbte sich beim Abkühlen rot. Nach 12 Stunden fiel ein braunschwarzer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Da die qualitative Analyse weder Bor noch Stickstoff ergab, konnte der Niederschlag nicht das gesuchte Borazan sein. Es handelt sich vermutlich um Chinhydron.

Ergebnis: p-Benzochinon wird vom N-Trimethyl-borazan praktisch nicht reduziert.

Versuch 17: Umsetzung von N-Dimethyl-borazan mit Benzoylchlorid in Äther.

Es sollte versucht werden, aus der Umsetzung von N-Dimethylborazan mit Benzoylchlorid in Äther nach



Benzylalkohol darzustellen.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 2,7 g N-Dimethyl-borazan (45,78 mMol) in ca. 65 ml absolutem Äther gelöst. In diese Lösung werden 3,23 g Benzoylchlorid (22,95 mMol), die in 20 ml Äther gelöst sind, zugesetzt. Die Reaktion verläuft ohne jegliches äusseres Anzeichen. Da nach 48 Stunden noch kein Niederschlag, den man bei der Bildung von Borazylammoniumchloriden sonst erhält, beobachtet wurde, wird das Reaktionsgemisch unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach Abkühlen wird der Äther im Vakuum abgezogen. Es bleibt eine Flüssigkeit zurück, die an der Luft und im sauren Medium hydrolysiert. Da kein Niederschlag entstand, unterwarfen wir die erhaltene Substanz der Hydrolyse und isolierten dabei Benzylalkohol vom Siedepunkt 202-204°C. (Vgl. Versuch 18).

Ergebnis: Die Umsetzung von Benzoylchlorid mit N-Dimethylborazan führt zu einem ätherlöslichen Produkt, das bei Hydrolyse Benzylalkohol liefert.

Versuch 18: Reduktion von Benzoylchlorid durch N-Mono-t-butylborazan zu $[\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{B}}(\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\text{Cl}]$ und Benzylalkohol.

Es sollte die Stöchiometrie der Reduktion von Benzoylchlorid durch N-Mono-t-butyl-borazan festgestellt und die Zusammensetzung des bei der Reaktion auftretenden Niederschlages geklärt werden.

Durchführung: Zu 5,06 g Benzoylchlorid (36 mMol) in Äther lässt man unter Rühren eine Lösung von 6,27 g des Borazans (72 mMol) in 100 ml Äther tropfen. Während der exothermen Umsetzung bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der sich im wesentlichen nach Zugabe der 2. Hälfte des Borazans bildet. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 Stunden weiter, lässt über Nacht stehen und filtriert den Niederschlag am folgenden Tag mit einer geschlossenen Glasfilternutsche G 3 ab, wäscht mit Äther nach und trocknet im Vakuum. Ausbeute an $[\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{B}}(\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\text{Cl}]$: 6,7 g = 96% der Theorie. Schmelzpunkt: 181-182°C.

Das Filtrat wird bei 0°C mit Eiswasser hydrolysiert. Hierbei erfolgt eine starke Wasserstoffentwicklung. Nach Zugabe von 10 ml 2n H_2SO_4 trennt man die Ätherschicht ab und schüttelt die wässrige Lösung zweimal mit 20 ml Äther aus. Aus der Ätherlösung wurden 3,4 g Benzylalkohol (92% der Theorie) vom Siedepunkt 202-204°C, $n_D^{20} = 1,5398$ gewonnen. ^{†)}

^{†)} Weitere Ansätze sind in der nachfolgenden Tabelle 20 zusammengestellt (vgl. S. 95).

Die C- und H-Werte liegen zu niedrig, weil die Verbindung hygroskopisch ist. Der stärker abweichende C-Wert beruht eventuell auf Borcarbid-Bildung bei der Verbrennungsanalyse.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$[\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}}]_2\overset{-}{\text{BH}}_2\text{Cl}$ % gef.	$[\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}}]_2\overset{-}{\text{BH}}_2\text{Cl}$ % ber.
B	158,0	8,0 ml 0,1n Lauge	0,506	1,00	5,48	5,56
N	315,0	31,3 ml 0,1n Säure	0,996	1,97	13,95	14,40
Cl	218,0	11,2 ml 0,1n AgNO_3	0,511	1,01	18,22	18,22
C +)	4,581	7,87 mg CO_2	3,900	7,89	46,88	49,38
H +)	4,581	4,87 mg H_2O	11,900	23,52	11,90	12,43
H ⁻	68,0	16,40 ml 726 mm, 19°C	1,040	2,06	1,04	1,04

Versuch 19: Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Benzoylchlorid in Äther zu $[\text{H}_2\overset{-}{\text{B}}(\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}})_2]\text{Cl}$ und $\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{BH}}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Es sollte versucht werden, das bei der Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Mono-t-butyl-borazan als Zwischenprodukt vermutete Benzyloxyboran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OBH}_2$, durch Zugabe von t-Butylamin als Borazan abzufassen.

Durchführung: 2,5 g (28,8 mMol) N-Mono-t-butyl-borazan werden in der üblichen Apparatur mit 2,02 g (14,4 mMol) Benzoylchlorid in Äther zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei zum Sieden. Aus der Lösung scheidet sich alsbald eine farblose, kristalline Substanz ab. Der Niederschlag wird abfiltriert. Der Schmelzpunkt der im Vakuum getrockneten Verbindung betrug 182°C. Es handelt sich also um $[\text{H}_2\overset{-}{\text{B}}(\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}})_2]\text{Cl}$.

Das Filtrat wird anschliessend mit 1,1 g t-Butylamin (15 mMol) versetzt und nach 1 Stunde Reaktionsdauer im Vakuum vom Äther befreit. Es bleiben farblose Kristalle zurück, die bei 25°C schmelzen. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung ist mit dem in Versuch 20 erhaltenen $\text{t-BuH}_2\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{BH}}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ weitgehend identisch.

Ergebnis: Bei der Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Mono-t-butyl-borazan entsteht neben dem Borazylammoniumsalz, nach Zusatz von t-Butylamin, das N-Mono-t-butyl-benzyloxy-borazan.

+) Siehe Fussnote S. 93

Tabelle 20

Reduktion von Benzoylchlorid mit N-Mono-t-butyl-borazan. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Niederschläge vom Molverhältnis Borazan : Benzoylchlorid

N-Mono-t-butyl-borazan		Benzoylchlorid		Niederschlag		Molverhältnis		Analyse des Niederschlages				Ausbeute
g	mMol	g	mMol	g	mMol	Borazan Benzoyl- chlorid	Borazan Nieder- schlag	B	N	Cl	H ⁺	PhCH ₂ OH in %
1,64	18,9	5,30	37,5	1,40	7,20	1:2	1:0,38	5,01	13,8	18,9	1,10	-
1,84	21,2	4,45	31,6	1,70	8,80	2:3	1:0,39	-	-	18,1	-	-
2,25	25,8	3,64	25,9	1,95	10,00	1:1	1:0,39	5,48	14,0	18,1	1,08	35
3,38	38,8	3,66	26,0	2,84	14,60	3:2	1:0,37	5,21	-	18,3	-	-
3,16	36,3	2,56	18,2	2,71	13,90	2:1	1:0,42	5,48	14,1	18,2	1,04	95 bei 34°C
3,14	36,2	1,69	12,1	2,05	10,40	3:1	1:0,29	-	-	18,5	1,06	85

[†]) Ph = C₆H₅

Versuch 20: Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Benzaldehyd zu N-Mono-t-butyl-B-monobenzyl-oxy-borazan,
 $t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss 0,61 g Benzaldehyd (5,75 mMol) mit 0,5 g N-Mono-t-butyl-borazan (5,75 mMol) zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung bis zum Sieden erwärmt. Nach einer Stunde wird der Äther abgezogen, wobei eine Verbindung vom Schmelzpunkt 24-25°C anfällt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Mol- verh.	$t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ % gef.	% ber.
B	173,8	9,0 ml 0,1n Lauge	0,517	1,00	5,60	5,61
N	173,8	9,2 ml 0,1n Säure	0,529	1,02	7,43	7,26
H ⁺	59,2	717 mm, 23°C 15,70 ml	1,030	1,99	1,03	1,04

Eigenschaften: Die an der Luft instabile Verbindung wird rasch von H₂O und Alkohol zersetzt. In Äther sowie Benzol ist sie gut löslich. Säuren und Laugen zersetzen sehr rasch unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Benzaldehyd und N-Mono-t-butyl-borazan reagieren in Äther zu N-Mono-t-butyl-B-monobenzyl-oxy-borazan.

VI. Reduktion einiger Halogenide von Nebengruppenelementen

Versuch 21: Reduktion von Zink(II)-chlorid in Benzol mit N-Trimethyl-borazan.

Es sollte die Reduktionswirkung des N-Trimethyl-borazans gegenüber Zinkchlorid untersucht werden.

Durchführung: In einen 100 ml Zweihalskolben werden in 50 ml absolutem Benzol 1,36 g Zink(II)-chlorid (10 mMol) mittels eines Magnetrührers suspendiert. Zu diesem Gemisch werden 1,46 g N-Trimethyl-borazan (20 mMol) zugesetzt. Bei stetem, trockenem Stickstoffstrom wird nun unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt und der Versuch nach 5 Stunden unterbrochen. Der Festkörper wird abfiltriert, mit 10 ml trockenem Benzol zweimal gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,3 g = 95,6% des eingesetzten Zinkchlorids.

Die Substanz ist auf Grund der qualitativen Analyse Zinkchlorid.

Aus der benzolischen Lösung konnte das zur Reduktion eingesetzte Borazan ebenfalls quantitativ (1,4 g) zurückerhalten werden.

Ergebnis: N-Trimethyl-borazan reduziert Zink(II)-chlorid nicht.

Versuch 22: Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Trimethyl-borazan zu Titan(III)-chlorid.

Es sollte die Reduktionswirkung des N-Trimethyl-borazans gegenüber Titan(IV)-chlorid untersucht werden.

Durchführung: 3,25 g (17,2 mMol) Titan(IV)-chlorid werden in 30 ml absolutem Benzol gelöst und langsam zu einer Lösung von 50 ml Benzol und 1,25 g (17,2 mMol) N-Trimethyl-borazan getropft. Das Reaktionsgemisch wird nun erhitzt. Nach 10 Minuten bildet sich eine braunviolette Substanz, die ausfällt. Nach ca. 40 Minuten ist die Umsetzung beendet. Man filtriert vom Unlöslichen ab und reinigt das Festprodukt durch Extraktion mit Chloroform im Soxhlett. Ausbeute: 2,3 g = 87% der Theorie. Aus der Benzol- und Chloroformlösung erhält man nach Abziehen der Lösungsmittel farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 83°C. Da die qualitative Analyse Chlor, Bor und Stickstoff ergab, konnte diese Verbindung als N-Trimethyl-B-monochlorborazan identifiziert werden (Schmelzpunkt 87°C). Ausbeute: 1,75 g = 95% der Theorie.

Analysen des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	TiCl ₃	
					% gef.	% ber.
Ti	151,0	75,42 mg TiO ₂	0,625	1,00	29,95	31,04
Cl	46,3	8,92 ml 0,1n AgNO ₃	1,926	3,08	68,21	68,96

Ergebnis: Bei der Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Trimethyl-borazan entsteht Titan(III)-chlorid und N-Trimethyl-B-monochlor-borazan.

Versuch 23: Reduktion von Wolfram(VI)-chlorid mit N-Trimethylborazan zu Wolfram(II)-chlorid

Die Reduktionswirkung von N-Trimethyl-borazan gegenüber Wolfram(VI)-chlorid sollte untersucht werden.

Durchführung: Unter Stickstoff werden 1,18 g (2,97 mMol) Wolfram(VI)-chlorid und 0,87 g (11,88 mMol) N-Trimethyl-borazan (Molverhältnis 1 : 4) einige

Stunden in Benzol zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbliche Lösung wird allmählich undurchsichtig blau, wobei sich eine kristalline Substanz an der Wand des Kolbens absetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt von der Wand gelöst und abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 10 ml Benzol wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,63 g. Aus dem Filtrat wurde nach Einengen des Lösungsmittels und nachfolgender Sublimation N-Trimethyl-B-monochlor-borazan vom Schmelzpunkt 85°C isoliert.

Analysen des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
W	145,81	81,4 mg WO ₃	0,241	1,00	44,3
Cl	145,8	7,9 ml 0,1n AgNO ₃	0,542	2,27	19,2

Ergebnis: Wolfram(VI)-chlorid wird von N-Trimethyl-borazan im wesentlichen zu Wolfram(II)-chlorid reduziert. Gleichzeitig entsteht N-Trimethyl-B-monochlor-borazan.

Versuch 24: Reduktion von Niob(V)-chlorid mit N-Trimethyl-borazan in Benzol zu Niob(II)-chlorid.

Es sollte die Reduktionswirkung des N-Trimethyl-borazans gegenüber Niob-(V)-chlorid untersucht werden.

Durchführung: In der schon genannten Versuchsanordnung (Versuch 21) werden 0,9 g (3,32 mMol) Niob(V)-chlorid unter Luftausschluss in 50 ml Benzol gelöst. In diese gelbe Lösung werden bei stetem Stickstoffstrom langsam 20 ml einer benzolischen N-Trimethyl-borazanlösung (0,485 g = 6,64 mMol) zugetropft. Eine Reaktion tritt erst bei Siedehitze ein, wobei sich ein braunschwarzer Niederschlag bildet. Nach 1 Stunde Reaktionsdauer wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2 x 10 ml Benzol sowie 5 x 10 ml Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute = 0,5g.

Analysen des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
Nb	117,0	56,8 mg Nb ₂ O ₃	0,565	1,00	34,0
Cl	55,4	4,4 ml 0,1n AgNO ₃	0,794	2,17	28,2

Das Produkt enthielt weder Bor noch Stickstoff, so dass die Differenz zu 100% wohl auf gebundene organische Substanz, eventuell Äther, zurückzuführen ist.

Ergebnis: Niob(V)-chlorid wird von N-Trimethyl-borazan im wesentlichen zu Niob(II)-chlorid reduziert.

Versuch 25: Reduktion von Chromylchlorid mit N-Trimethyl-borazan.

Es sollte versucht werden, Chromylchlorid mittels N-Trimethyl-borazan zu reduzieren.

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffeinleitungsrohr werden 1,84 g (11,9 mMol) frisch destilliertes Chromylchlorid in Benzol gelöst und die Luft durch Stickstoff verdrängt. Nun tropft man langsam eine benzolische Lösung von 2,6 g (35,7 mMol) N-Trimethyl-borazan zu. Dann wird mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Es bildet sich dabei ein im trockenen Zustand blaugrauer Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mit Benzol und Äther mehrmals gewaschen wird. Im Vakuum getrocknet ergibt das erhaltene Produkt folgende Analyse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
Cr	93,6	30,3 mg Cr_2O_3	0,432	1,00	22,41
Cl	132,2	10,4 ml 0,1n AgNO_3	0,787	1,82	27,98
B	188,4	6,2 ml 0,1n Lauge	0,329	0,76	3,56

Aus dem Filtrat wurde N-Trimethyl-borazan zurückerhalten. Eine Ausbeutebestimmung ist, da es zum Teil mit dem Benzol flüchtig ist, nicht möglich.

Eigenschaften: Das Produkt löst sich in Wasser unvollständig; die Lösung besitzt die für Chrom(III)-Verbindungen charakteristische grüne Farbe. Sie gibt mit KJ in saurem Medium kein Jod, d.h. es liegt dreiwertiges Cr vor.

Ergebnis: Chromylchlorid wird von N-Trimethyl-borazan zu dreiwertigem Cr reduziert. Das Molverhältnis Cr : Cl : B im Reaktionsprodukt betrug 1 : 1,82 : 0,76.

Versuch 26: Umsetzung von Kobalt(II)-chlorid mit N-Trimethyl-borazan.

Es sollte die Reduktionswirkung von N-Trimethyl-borazan gegenüber Kobalt(II)-chlorid untersucht werden.

Durchführung: Analog Versuch 19 wurden 1,000 g N-Trimethyl-borazan (13,7 mMol) mit 0,875 g (6,85 mMol) Kobalt(II)-chlorid 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei konnte keine Veränderung festgestellt werden. Nach Abfiltrieren und Nachwaschen mit Benzol und Äther wurden nur die Ausgangsstoffe zurückgewonnen. (0,85 g CoCl_2 und 0,8 g Borazan).

Ergebnis: Kobalt(II)-chlorid wird von N-Trimethyl-borazan nicht reduziert.

Versuch 27: Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Dimethylborazan.

Es sollte Titan(III)-chlorid durch Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan dargestellt werden.

Durchführung: Bei der Umsetzung von Titan(IV)-chlorid und N-Dimethyl-borazan im Molverhältnis 1 : 1 wird wie bei Versuch 22 verfahren. Es werden 1,6 g Titan(IV)-chlorid (8,42 mMol) in 10 ml Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0,47 g (8,26 mMol) N-Dimethyl-borazan getropft. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt. Erhitzt man unter N_2 zum Sieden, so fällt alsbald ein schwarzer Niederschlag aus. Nach einer Stunde lässt man abkühlen und trennt vom Unlöslichen (2,8 g) ab. Dieses wird zweimal mit 10 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Am Kühlerende entweichen während der Reaktion Diboran und Chlorwasserstoff, welche qualitativ nachgewiesen wurden.

Analyse des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	% gef.
Ti	134,6	44,8 mg TiO_2	0,417	1,00	20,00
Cl	62,8	8,9 ml 0,1n AgNO_3	1,420	3,41	50,30
N	150,4	6,45 ml 0,1n Säure	0,429	1,03	6,00
B	150,4	3,1 ml 0,1n Lauge	0,206	0,50	2,23

Das Produkt ist gut wasserlöslich und zeigt die violette Farbe einer Titan(III)-Lösung.

Ergebnis: Titan(IV)-chlorid wird von N-Dimethyl-borazan zu Titan(III)-chlorid unter Diboran- und HCl-Entwicklung reduziert. Das Titan(III)-chlorid fällt als Komplexverbindung der Zusammensetzung $2 \text{TiCl}_3 \cdot \text{HNMe}_2 \cdot \text{Me}_2\text{N}^{\oplus} \Rightarrow \text{BHC l an}$.

Versuch 28: Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Monomethyl-borazan.

Titan(III)-chlorid sollte durch Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit N-Monomethyl-borazan dargestellt werden.

Durchführung: In zwei Parallelversuchen werden je 0,56 g N-Monomethyl-borazan (12,5 mMol) a) mit 2,28 g und b) mit 6,84 g TiCl_4 (12,5 mMol bzw. 37,5 mMol) umgesetzt (Molverhältnis TiCl_4 : Borazan = 1 : 1 bzw. 3 : 1). Bei der Umsetzung und Aufarbeitung verfährt man wie schon in Versuch 27 beschrieben. Bei der Reaktion entstehen Diboran und Chlorwasserstoff, die qualitativ nachgewiesen wurden. Aus den Ansätzen konnten jeweils 2,0 g feste, braunschwarze Produkte als unlösliche Rückstände erhalten werden. Der Niederschlag aus Versuch b) wurde mehrmals mit Benzol und Äther gewaschen, um überschüssiges TiCl_4 , das nicht umgesetzt wurde, zu entfernen.

Da die beiden Niederschläge in der Ausbeute und im physikalischen Verhalten gleich waren, beschränken wir die Analyse nur auf die aus Versuch b) erhaltene Substanz.

Analysen des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
Ti	102,7	37,3 mg TiO_2	0,454	1,00	21,79
Cl	100,0	15,5 ml 0,1n AgNO_3	1,550	3,42	54,96

Das Produkt löste sich gut mit der gleichen blauen Farbe wie Titan(III)-Verbindungen in Wasser. Durch qualitative Analyse wurden Bor und Stickstoff festgestellt. Das Produkt scheint ein Komplex mit einer Borstickstoffverbindung von Titan(III)-chlorid ähnlich wie in Versuch 27 zu sein, wofür auch der - gegenüber dem zu fordernden Verhältnis $\text{Ti} : \text{Cl} = 1 : 3$ zu hohe - Cl-Wert spricht.

Ergebnis: Titan(IV)-chlorid wird von N-Monomethyl-borazan zu Titan(III)-chlorid reduziert, das vermutlich Borazan komplex gebunden enthält.

Versuch 29: Reduktion von Kupfer(II)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan.

Es sollte versucht werden, Kupfer(II)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan zu reduzieren.

Durchführung: 0,935 g wasserfreies CuCl_2 (6,95 mMol) werden in der üblichen Weise (Versuch 21) unter Stickstoff mit 0,41 g N-Dimethyl-borazan (6,97 mMol)

in Benzol bei Siedehitze umgesetzt. Nach ca. 1 Stunde wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Hierbei erhält man 0,9 g eines benzolunlöslichen Reduktionsproduktes, das auch Kupfer enthält, welches den Rückstand braun färbt.

Analysen des Rückstandes:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
Cu	110,3	50,3 mg Cu	0,713	1,00	45,60
Cl	102,8	9,0 ml 0,1n AgNO ₃	0,876	1,23	31,04
N	74,0	2,3 ml 0,1n Säure	0,310	0,45	4,35
B	74,0	2,2 ml 0,1n Lauge	0,298	0,42	3,22

Das Produkt ist (im Gegensatz zu reinem CuCl) wasserlöslich und zeigt reduzierende Eigenschaften. Es enthält kein Kupfer(II)-chlorid (Probe mit NH₃).

Ergebnis: N-Dimethyl-borazan reduziert Kupfer(II)-chlorid zu einer Kupfer(I)-Verbindung, die vermutlich N-Dimethyl-B-monochlor-borazen komplexgebunden enthält. Ihre empirische Zusammensetzung ist $2 \text{ CuCl} \cdot \text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{BHCl}$.

Versuch 30: Reduktion von Eisen(III)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan.

Es sollte Eisen(III)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan reduziert werden.

Durchführung: 0,75 g Eisen(III)-chlorid (4,63 mMol) werden unter N₂-Strom zu einer Lösung von 273 mg N-Dimethyl-borazan (4,63 mMol) in 40 ml Benzol gegeben. Das Gemisch wird ca. 2 Stunden unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt und dann, wie in Versuch 21 beschrieben, weiterbehandelt. Es entsteht ein gelbgrünes, in Benzol unlösliches Produkt, das sich in Wasser gut löst.

Analysen:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	% gef.
Fe	88,2	5,55 ml 0,1n Cr ₂ O ₇	0,624	1,00	25,00
Cl	82,0	11,15 ml 0,1n AgNO ₃	1,360	2,18	48,29
N	100,6	3,0 ml 0,1n Säure	0,299	0,48	4,18
B	119,0	3,2 ml 0,1n Lauge	0,269	0,43	2,91

Ergebnis: Eisen(III)-chlorid wird von N-Dimethyl-borazan in Benzol zu Eisen(II)-chlorid reduziert, welches N-Dimethyl-B-monochlor-borazen und N-Dimethyl-borazen gebunden enthält.

Versuch 31: Reduktion von Zirkon(IV)-chlorid mit N-Dimethyl-borazan.

Zirkon(IV)-chlorid sollte durch N-Dimethyl-borazan reduziert werden.

Durchführung: Die Reaktion wurde analog Versuch 21 durchgeführt. Es wurde 1,000 g Zirkon(IV)-chlorid (4,29 mMol) mit 0,253 g Borazan (4,29 mMol) in ca. 30 ml Benzol umgesetzt. Trotz Erhitzens bis zum Sieden während mehrerer Tage konnte keine Reduktion erzielt werden. Beim Trennen vom Unlöslichen und Einengen der Benzollösung konnten die eingesetzten Verbindungen nahezu quantitativ (0,95 g $ZrCl_4$ und 0,24 g Borazan) zurückerhalten werden.

Ergebnis: Zirkon(IV)-chlorid wird in Benzol bei 80° von N-Dimethyl-borazan nicht reduziert.

Versuch 32: Reduktion von Vanadin(V)-oxychlorid mit N-Dimethyl-borazan.

Es sollte untersucht werden, bis zu welcher Oxydationsstufe $VOCl_3$ von N-Dimethyl-borazan reduziert wird.

Durchführung: Ein Gemisch von 1,23 g Vanadin(V)-oxychlorid (4,46 mMol) und 1,04 g N-Dimethyl-borazan (17,6 mMol) wird in 30 ml Benzol, analog Versuch 22, 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt (Molverhältnis $VOCl_3$: Borazan = 1 : 4). Es bildet sich dabei ein schwarzer Niederschlag, der nach Waschen mit Benzol und Trocknen analysiert wurde.

Analysen des Niederschlages:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	% gef.
V	230,9	11,4 ml 0,1n $KMnO_4$	0,492	1,00	25,11
Cl	92,8	9,6 ml 0,1n $AgNO_3$	1,033	2,10	36,69

Auf Bor und Stickstoff wurde nicht geprüft.

Die Verbindung löst sich in Wasser mit blauer Farbe, was einer Vanadin(IV)-Stufe entspricht.

Ergebnis: Vanadin(V)-oxychlorid lässt sich von N-Dimethyl-borazan zu Vanadin(IV) reduzieren.

VII. Darstellung der N-Alkyl-B-mono-halogen-borazane

Versuch 33: Darstellung von N-Monomethyl-B-monochlor-borazan,
 $\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\text{Cl}$, aus N-Monomethyl-borazan und ätherischer HCl.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 2,25 g N-Monomethyl-borazan (50 mMol) in 40 ml absolutem Äther gelöst. Der Kolben ist mit einem Anschütz-aufsatz, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen. Unter Feuchtigkeitsausschluss lässt man 49,4 ml einer 1,27molaren ätherischen Chlorwasserstofflösung (62,7 mMol) zutropfen. Die Tropfenfolge soll nicht schneller als 4 Tropfen pro Sekunde sein. Die Reaktion beginnt unter heftiger Wasserstoffentwicklung. Nach 30 Minuten ist die Umsetzung beendet. Mit Hilfe einer Glasfilternutsche G 3 wird die Lösung vom Unlöslichen (ca. 100 mg) abgetrennt und unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum vom Äther befreit. Dabei werden feine farblose Kristalle aus Benzol-Petroläther vom Schmelzpunkt 47°C erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (3,82 g, ber. 3,96 g).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	127,5	16,23 ml 0,1n Lauge	0,127	1,00	13,77	13,64
N	95,0	11,96 ml 0,1n Säure	0,126	0,99	17,64	17,65
Cl	72,6	9,07 ml 0,1n AgNO_3	0,125	0,99	44,30	44,68
H ⁺	65,0	723,5 mm 39,4 ml, 23,5°	0,238	1,88	2,38	2,54

Eigenschaften: Das N-Monomethyl-B-monochlor-borazan ist an der Luft nur kurze Zeit beständig, da es von Feuchtigkeit rasch zersetzt wird. Mit Wasser reagiert es sehr heftig. Es ist in Äther, Chloroform, THF und Benzol löslich. Aus Benzol kann das Produkt durch Fällern mit Petroläther umkristallisiert werden. Alkohole wirken zersetzend.

Ergebnis: Ätherische Chlorwasserstofflösung setzt sich mit N-Monomethyl-borazan zum N-Monomethyl-B-monochlor-borazan unter Wasserstoffentwicklung um.

Versuch 34: Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan, $t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_2\text{Cl}$, aus N-Mono-t-butyl-borazan und ätherischer HCl.

Durchführung: Unter Feuchtigkeitsausschluss werden, analog Versuch 33, 2,1 g N-Mono-t-butyl-borazan (24,2 mMol) mit 20 ml 1,25molarer ätherischer Chlorwasserstofflösung (25 mMol) umgesetzt. Da durch Wasserstoffentwicklung die Reaktionslösung zu schäumen beginnt, lässt man den gelösten Halogenwasserstoff nur langsam zutropfen. Es bildet sich meist ein geringer flockiger Niederschlag (eventuell durch Hydrolyse, ca. 100 mg). Dieses Nebenprodukt wird abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers im Vakuum fällt eine farblose Substanz an, die, aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, bei 102°C schmilzt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	t-BuH ₂ $\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{B}}\text{H}_2\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	95,7	7,62 ml 0,1n Lauge	0,797	1,00	8,62	8,91
N	78,5	6,56 ml 0,1n Säure	0,836	1,04	11,71	11,54
Cl	66,0	5,61 ml 0,1n AgNO ₃	0,847	1,06	30,08	29,20
H ⁺	62,0	725 mm, 20°C 24,5 ml	1,570	1,97	1,57	1,66

Eigenschaften: Diese Verbindung ist thermisch sehr stabil. An der Luft ist sie jedoch nicht längere Zeit beständig, da sie schon durch Feuchtigkeit rasch hydrolysiert wird. Mit Wasser und Alkohol reagiert sie stürmisch. Eine Reinigung wird durch Umfällen aus Benzol und Petroläther erzielt. Die Löslichkeit dieses Produktes ist von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. In Benzol ist es nur wenig löslich, sehr gut dagegen in Äther, THF und Halogenkohlenwasserstoffen.

Ergebnis: Aus ätherischer HCl-Lösung und N-Mono-t-butyl-borazan lässt sich in einfacher Weise das N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan darstellen.

Versuch 35: Darstellung von N-Dimethyl-B-monochlor-borazan, $\text{Me}_2\text{HN}\overset{\oplus}{\text{B}}\overset{\ominus}{\text{H}}\text{Cl}$, aus N-Dimethyl-borazan und ätherischer HCl.

Durchführung: Die Umsetzung wird analog Versuch 33 durchgeführt. Es werden 41,0 ml einer 1,27molaren ätherischen Chlorwasserstofflösung (52,0 mMol) in eine Lösung von 3,0 g N-Dimethyl-borazan (51,0 mMol) in 50 ml absolutem

Äther langsam zugetropft. Die Umsetzung verläuft unter rascher Wasserstoffentwicklung. Nach Abfiltrieren eines Niederschlages (50 mg) wird die Ätherphase eingeeengt. Es bleibt das N-Dimethyl-B-monochlor-borazan als farblose Flüssigkeit zurück. Der Schmelzpunkt beträgt 18°- 20°C.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	186,5	19,48 ml 0,1n Lauge	0,104	1,00	11,32	11,59
N	176,4	19,02 ml 0,1n Säure	0,108	1,04	15,10	15,00
Cl	133,0	13,94 ml 0,1n AgNO_3	0,105	1,00	37,20	37,97
H ⁺	84,5	723 mm, 23,5°C 47,0 ml	0,216	2,08	2,16	2,16

Eigenschaften: Die stark lichtbrechende Flüssigkeit ist an der Luft unbeständig. Sie beginnt nach einigen Stunden unter Nebelbildung zu zerfallen. Sie zeigt gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Eine Destillation dieser Substanz führte ebenfalls zur Zersetzung.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorwasserstoff mit N-Dimethyl-borazan in Äther entsteht N-Dimethyl-B-monochlor-borazan.

Versuch 36: Umsetzung von N-Cyclopentatrien-borazan mit HCl zu N-Cyclopentatrien-B-monochlor-borazan, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Cl}$.

Durchführung: 0,930 g $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ (10 mMol) in 10 ml Äther, analog Versuch 33, mit 8 ml einer 1,25molaren ätherischen HCl-Lösung (10,0 mMol) langsam umgesetzt. Es bildet sich dabei sofort Wasserstoff, der entweicht. Nach ca. 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Von einem geringen Niederschlag wird mittels einer Glasfritte abgesaugt, und der Äther im Vakuum eingeeengt. Es bleibt eine farblose Verbindung zurück, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 45°C schmilzt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Cl}$ % gef.	% ber.
Cl	106,0	8,25 ml 0,1n AgNO_3	-	-	27,79	27,83

Eigenschaften: Das an der Luft stabile Produkt lässt sich nicht aus Benzol-Petrol-äther umkristallisieren. In Wasser und Alkohol löst es sich unter Wasserstoffentwicklung. Von Laugen und Säuren wird es unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. In Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln zeigt es gute Löslichkeit.

Ergebnis: Aus Chlorwasserstoff und N-Cyclopentatrien-borazan lässt sich das N-Cyclopentatrien-B-monochlor-borazan darstellen.

Versuch 37: Darstellung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan,
 $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{Cl}^{\ominus}$, aus Chlorwasserstoff und N-Trimethyl-borazan.

Durchführung: In eine Falle werden 0,78 g N-Trimethyl-borazan (10,7 mMol) eingewogen und im Hochvakuum 1,0 ml flüssiger Chlorwasserstoff aufkondensiert. Die Umsetzung beginnt bereits beim Auftauen des Chlorwasserstoffes. Das Reaktionsgemisch wird auf $-78,5^{\circ}\text{C}$ erwärmt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis der Druck konstant wird (~ 1 Stunde). Nun wird der Wasserstoff durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgetöplert. Der nicht umgesetzte Chlorwasserstoff wird in der Falle abgefangen und wieder auf das Borazan aufkondensiert. Diese Art der Umsetzung wird noch vier- bis fünfmal wiederholt, bis sich kein Wasserstoff mehr bildete. Insgesamt entstanden 10,68 mMol H_2 ($675,5 \text{ cm}^3$, 292 mm, 23°C). Am Ende der Reaktion erhält man ein im Vakuum sublimierbares Produkt, dessen Schmelzpunkt 87°C beträgt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{Cl}^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	72,4	6,72 ml 0,1n Lauge	0,094	1,00	10,04	10,08
N	85,7	7,75 ml 0,1n Säure	0,090	0,96	12,67	13,04
Cl	102,3	9,45 ml 0,1n AgNO_3	0,092	0,98	32,76	33,02
H^+	50,0	720 mm, 23°C 22,9 ml	0,183	1,95	1,83	1,88

Eigenschaften: Das N-Trimethyl-B-monochlor-borazan ist eine wasserunlösliche Substanz. Sie wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, dagegen von Laugen in der Siedehitze unter Freisetzen von Amin und H_2 zersetzt. Man kann sie aus Benzol durch Zusatz von Petroläther umkristallisieren. Die Löslichkeit in Äther und Chloroform ist gut. Benzol löst nur wenig. An der Luft tritt keine

Hydrolyse ein. Beim Behandeln mit Natronlauge in der Kälte wird Amin abgespalten. Versetzt man anschliessend die Lösung mit konzentrierter Mineralsäure, so entwickelt sich Wasserstoff. In alkalischer Lösung wird in der Siedehitze ebenfalls Wasserstoff frei.

Versuch 38: Darstellung von N-Triäthyl-B-monochlor-borazan, $\text{Ät}_3\text{N}^{\oplus}-\text{BH}_2\text{Cl}^{\ominus}$, aus N-Triäthyl-borazan und Chlorwasserstoff.

Durchführung: In einem 250 ml Kolben werden 1,15 g N-Triäthyl-borazan (10 mMol) mit Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht. Unter Schütteln lässt man dabei das Gas mittels eines Waschflaschenaufsatzes über das Borazan hinwegstreichen. Es tritt sehr rasch unter Wärmeentwicklung eine Umsetzung ein. Durch Aussenkühlung mit Eiswasser wird eine Substitution zum Di- und Trichlorborazan vermieden. Man erhält ein Festprodukt, das durch Waschen mit Petroläther von nicht umgesetztem Borazan gereinigt wird. Ausbeute: 1,46 g = 98% der Theorie, Schmelzpunkt 43°C .

Analyse:

Cl Einwaage 60 mg, 4,0 ml 0,1n AgNO_3 , % gef. 23,64, ber. 23,64

Eigenschaften: Diese Substanz besitzt die gleichen Eigenschaften wie N-Triäthyl-B-monochlor-borazan (Versuch 37).

Ergebnis: Aus Chlorwasserstoff und N-Triäthyl-borazan lässt sich N-Triäthyl-B-monochlor-borazan darstellen.

Versuch 39: Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Fluorwasserstoff in Äther.

Es sollte die Einwirkung von HF in Äther auf N-Mono-t-butyl-borazan im Molverhältnis 1 : 1 untersucht werden.

Durchführung: 41 ml einer 0,28molaren ätherischen Fluorwasserstofflösung (11,5 mMol) werden in einem Kunststoffgefäss mit 1 g (11,5 mMol) N-Mono-t-butyl-borazan zur Reaktion gebracht. Es entwickelt sich Wasserstoff, wobei eine ätherunlösliche Substanz ausfällt. Der Schmelzpunkt des im Vakuum getrockneten Produktes beträgt 75°C . Die Ausbeute ist 0,51 g = 94,5% der Theorie. Aus der ätherischen Lösung wurden nach Abziehen des Lösungsmittels 0,5 g N-Mono-t-butyl-borazan, Schmelzpunkt 94° , zurückgewonnen.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{t-BuH}_2\text{N}^+\text{BF}_3^-$ % gef.	% ber.
B	100,0	6,90 ml 0,1n Lauge	0,690	1,00	7,47	7,67
N	134,6	9,30 ml 0,1n Säure	0,691	1,00	9,67	9,93

Eigenschaften: Die farblose Substanz ist in Äther, Benzol und Petroläther nicht, dagegen in Alkohol, Wasser und Chloroform löslich. Von verdünnten Laugen wird die Verbindung in der Siedehitze zersetzt, Konzentrierte Schwefelsäure wirkt ebenfalls zersetzend ein.

Ergebnis: Aus ätherischer HF-Lösung und N-Mono-t-butyl-borazan wird nicht das B-Monofluor-borazan, sondern das N-Mono-t-butyl-B-trifluor-borazan gebildet.

Versuch 40: Umsetzung von t-Butylamin mit Borfluorid-diäthyl-äther in Äther zu N-Mono-t-butyl-B-trifluor-borazan, $\text{t-BuH}_2\text{N}^+\text{BF}_3^-$.

Aus t-Butylamin und Bortrifluoriddiäthylätherat sollte das N-Mono-t-butyl-B-trifluor-borazan dargestellt werden.

Durchführung: 1,14 ml Borfluoriddiäthylätherat (8,26 mMol) werden in ca. 70 ml absolutem Äther gelöst. In diese Lösung werden 0,9 ml t-Butylamin unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf $\sim 30^\circ\text{C}$. Nach einiger Zeit fällt eine farblose Verbindung aus. Der Schmelzpunkt ist nach Trocknen im Vakuum 75°C . Die in quantitativer Ausbeute erhaltene Substanz (1,2 g) besitzt die gleichen Eigenschaften wie die in Versuch 39 beschriebene.

Ergebnis: Borfluoriddiäthylätherat bildet mit t-Butylamin das N-Mono-t-butyl-B-trifluor-borazan.

Versuch 41: Umsetzung von N-Diäthyl-borazen mit Chlorwasserstoff in Äther.

Es sollte durch die Reaktion von N-Diäthyl-borazen und Chlorwasserstoff die Darstellung des N-Diäthyl-B-monochlor-borazans versucht werden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben wird 1 g N-Diäthyl-borazen (10,5 mMol) unter Feuchtigkeitsausschluss mit 50 ml einer 0,3molaren ätherischen HCl-Lösung (15 mMol) zur Reaktion gebracht. Nach 2 Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt. Es fielen dabei farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 43°C an. Die Ausbeute betrug $0,93 \text{ g} = 93\%$ der eingesetzten

Verbindung. Da die qualitative Analyse der Substanz kein Halogen ergab, stellt das erhaltene Produkt die Ausgangssubstanz (Smp. 45-46°C) dar.

Ergebnis: Bei Normaltemperatur lässt sich in Ätherlösung kein Chlorwasserstoff an N-Diäthyl-borazan addieren.

Versuch 42: Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Jodwasserstoff.

Bei der Umsetzung von Jodwasserstoff mit N-Mono-t-butyl-borazan sollte das N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan, $t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_2\text{J}^-$ dargestellt werden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben wird 1,00 g t-Butyl-borazan (11,5 mMol) in 30 ml Benzol gelöst und in diese Lösung unter Stickstoff 23 ml einer 0,5normalen Jodwasserstofflösung in Benzol (11,5 mMol) zugetropft. Unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung auf $\sim 40^\circ\text{C}$ wird ein nach Einengen der Benzollösung auf 25 ml durch Petroläther ausfällbares Produkt vom Schmelzpunkt 68°C gewonnen.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_2\text{J}^-$ % gef.	% ber.
J	55,7	2,2 ml 0,1n AgNO_3	0,395	1,00	50,01	54,62
H ⁺	69,0	710 mm, 26°C 18 ml	0,970	2,40	0,97	0,97

Das hydrolyseempfindliche Produkt besitzt einen um $\sim 4,5\%$ zu niedrigen Halogengehalt und liess sich nicht (Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther) reinigen, weshalb der Schmelzpunkt nicht den des $t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_2\text{J}^-$ von 97°C erreichte.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_3^-$ mit HJ in Benzol entsteht unreines $t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_2\text{J}^-$.

Versuch 43: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Borbromid zu N-Trimethyl-B-monobrom-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^+\text{BH}_2\text{Br}^-$.

Durchführung: Unter Rückflusskühlung und stetem N_2 -Strom werden bei Siedehitze des Benzols 0,646 g N-Trimethyl-borazan (9,00 mMol) mit 0,751 g Bortribromid (3 mMol) umgesetzt. Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet, bei der Diboran entsteht, das entweicht und qualitativ nachgewiesen wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit Petroläther das entstandene N-Trimethyl-B-monobrom-borazan vom Schmelzpunkt 67°C ausgefällt.

Die Ausbeute ist 1,15 g = 81,8% der Theorie.

Ergebnis: N-Trimethyl-borazan reagiert mit Borbromid zu N-Trimethyl-B-monobrom-borazan.

Versuch 44: Darstellung von N-Monomethyl-B-monobrom-borazan,
 $\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Br}$, aus N-Monomethyl-borazan und Brom.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre 500 mg N-Monomethyl-borazan (11,1 mMol) in 30 ml absolutem Benzol gelöst. In diese Lösung lässt man tropfenweise 880 mg Brom (11,0 mMol Br), in 30 ml Benzol, einwirken. Die Umsetzung ist sehr heftig. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf 40°C unter Wasserstoffentwicklung. Die anfangs noch intensiv gelb gefärbte Lösung entfärbt sich in ca. 3 Stunden. Von einem geringen, flockigen Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Als Rückstand erhält man ein leicht gelb gefärbtes Öl, das bei 10°C kristallin erstarrt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Br}$ % gef.	% ber.
H ⁺	56,0	721 mm, 24°C 22,4 ml	0,156	2,00	1,56	1,63
Br	56,0	4,4 ml 0,1n AgNO ₃	0,078	1,00	62,78	64,55

B und N wurden aus einer benzolischen Lösung durch Verhältnistitration bestimmt.
 5 ml dieser Lösung ergaben für Bor = 7,46 ml 0,1n Lauge
 für Stickstoff = 7,62 ml 0,1n Säure.

Eigenschaften: Das an der Luft rauchende und sich unter Wärmeentwicklung zersetzende Öl lässt sich nicht umkristallisieren. Seine Löslichkeit ist in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Chloroform, THF und Benzol gut. In Wasser tritt unter stürmischer Reaktion Hydrolyse unter Wasserstoffentwicklung ein. Alkohol wirkt gleichfalls zersetzend.

Ergebnis: Ein Äquivalent Brom reagiert mit N-Monomethyl-borazan unter Wasserstoffentwicklung zu N-Monomethyl-B-monobrom-borazan.

Versuch 45: Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan,
 $\text{t-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{Br}$, aus N-Mono-t-butyl-borazan und Brom.

Durchführung: Analog Versuch 43 werden 1,017 g N-Mono-t-butyl-borazan (11,7 mMol) in ca. 50 ml absolutem Benzol gelöst. Aus einem Tropftrichter werden sodann 5,1 ml einer 2,15normalen benzolischen Bromlösung (10,75 mMol Br) zugesetzt. Bei der Reaktion entwickelt sich Wasserstoff. Nach ca. 2stündiger Reaktionsdauer wird die farblose Lösung im Vakuum auf 10 ml eingengt und mit 20 ml Petroläther (abs.) versetzt. Hierbei fällt eine Substanz vom Schmelzpunkt 98°C aus. Ausbeute 1,71 g = 96% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{t-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2\text{Br}^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	103,0	6,23 ml 0,1n Lauge	0,605	1,00	6,56	6,52
N	103,0	6,20 ml 0,1n Säure	0,602	1,00	8,42	8,45
Br	44,0	2,63 ml 0,1n AgNO ₃	0,600	0,99	47,77	48,17
H ⁺	59,0	724 mm, 22°C 18,0 ml	1,180	1,97	1,18	1,22

Eigenschaften: Die farblose Verbindung ist an der Luft nicht lange Zeit beständig. Sie wird sehr leicht hydrolysiert. Mit Wasser und Alkohol reagiert sie unter heftiger Zersetzung. In Äther, Benzol und Halogenkohlenwasserstoffen ist ihre Löslichkeit gut. Aus Benzol kann sie durch Zugabe von Petroläther umkristallisiert werden.

Ergebnis: Die Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Brom im Molverhältnis 2 : 1 in Benzol führt zum N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan.

Versuch 46: Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan mit Bromwasserstoff.

Bei der Umsetzung von Bromwasserstoff mit N-Mono-t-butyl-borazan sollte das N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan, $\text{t-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2\text{Br}^{\ominus}$, dargestellt werden.

Durchführung: Wie in Versuch 42 wird 1,0 g N-t-Butyl-borazan (11,5 mMol) mit 30 ml einer 0,26molaren Bromwasserstofflösung in Benzol zur Reaktion gebracht. Nach Einengen der Benzollösung auf 25 ml wurde durch Zusatz von Petroläther ein Produkt vom Schmelzpunkt 64°C ausgefällt.

Analysenergebnis:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	% gef.	% ber.
Br	60,0	3,3 ml 0,1n AgNO ₃	43,96	48,15

Das hydrolyseempfindliche Produkt besitzt einen um 4,19% zu niedrigen Halogengehalt. Es liess sich durch Umkristallisation (Benzol-Petroläther) nicht reinigen, weshalb der Schmelzpunkt von 99°C nicht erreicht wurde.

Ergebnis: Bei der Reaktion von N-Mono-t-butyl-borazan mit Bromwasserstoff entsteht kein reines N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan.

Versuch 47: Darstellung von N-Dimethyl-B-monobrom-borazan,
 $\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_2^{\ominus}\text{Br}$, aus N-Dimethyl-borazan und Brom.

Durchführung: 1,00 g N-Dimethyl-borazan (16,7 mMol) werden in Benzol mit 1,33 g Brom (8,3 mMol) analog Versuch 44 zur Reaktion gebracht. Bei der Umsetzung wird Wasserstoff entwickelt. Als Endprodukt erhält man eine ölige, stark lichtbrechende, sehr feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit vom Schmelzpunkt 5-10°C.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_2^{\ominus}\text{Br}$ % gef.	% ber.
B	135,3	9,45 ml 0,1n Lauge	0,070	1,00	7,56	7,85
N	135,3	9,28 ml 0,1n Säure	0,069	0,99	9,61	10,17
Br	151,0	10,92 ml 0,1n AgNO ₃	0,072	1,03	57,80	57,98
H ⁺	82,0	724 mm, 23°C 28 ml	0,134	1,91	1,34	1,46

Eigenschaften: Die farblose Flüssigkeit ist hydrolyseempfindlich. Aus diesem Grund ist sie an der Luft nicht stabil. Wasser und Alkohol wirken zersetzend auf die Substanz. In organischen Lösungsmitteln ist das Produkt löslich, mit Ausnahme von Petroläther.

Ergebnis: Brom reagiert mit N-Dimethyl-borazan zu N-Dimethyl-B-monobrom-borazan.

Versuch 48: Darstellung von N-Monomethyl-B-monojod-borazan,
 $\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2\text{J}^{\ominus}$, aus N-Monomethyl-borazan und Jod.

Durchführung: Analog Versuch 44 werden 500 mg N-Monomethyl-borazan (11 mMol) in 80 ml absolutem Benzol gelöst. In diese Lösung werden 1,40 g Jod (11 mMol J) eingetragen. Die Umsetzung verläuft unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf ca. 40°C. Nach 3 Stunden ist die Lösung entfärbt und gas nicht mehr. Ein geringer Niederschlag wird mit einer Glasfritte G 3 abgesaugt und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum unter Feuchtigkeitsausschluss eingeengt. Als Endprodukt wurde ein gelb gefärbtes Öl erhalten, das bei 8-12°C schmilzt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{MeH}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2\text{J}^{\ominus}$ % gef.	% ber.
J	67,0	3,90 ml 0,1n AgNO_3	0,58	1,00	73,88	74,30
H ⁺	67,0	20,7 ml 721 mm, 24°C	1,17	2,00	1,17	1,18

B und N wurden aus einer benzolischen Lösung nur durch Verhältnis-Titration ermittelt.

5 ml dieser Lösung ergaben für Bor: 8,5 ml 0,1n Lauge
 für Stickstoff: 8,76 ml 0,1n Säure.

Ergebnis: Die Umsetzung von 1 Äquivalent Jod mit 1 Mol N-Monomethyl-borazan liefert unter Wasserstoffentwicklung das N-Monomethyl-B-monojod-borazan, eine bei Raumtemperatur unbeständige, bei 5-6°C schmelzende Verbindung.

Versuch 49: Darstellung von N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan,
 $t\text{-BuNH}_2^{\oplus}\text{BH}_2\text{J}^{\ominus}$, aus N-Mono-t-butyl-borazan und Jod.

Durchführung: Analog Versuch 44 werden 1,21 g N-Mono-t-butyl-borazan (14 mMol) mit 54,8 ml einer 0,256normalen Jodlösung in Benzol (14 mMol) zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verläuft unter rascher Wasserstoffentwicklung. Nach 3 Stunden ist die Lösung völlig farblos. Im Wasserstrahlpumpenvakuum wird unter Feuchtigkeitsausschluss auf 15 ml eingeengt und mit Petroläther versetzt. Dabei fällt eine farblose, mikrokristalline Substanz vom Schmelzpunkt 98°C aus, die sich an der Luft sehr schnell zersetzt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{t-BuH}_2\text{N}^+\text{BH}_2\text{J}^-$ % gef.	% ber.
B	178,0	7,83 ml 0,1n Lauge	0,440	1,00	4,76	5,08
N	100,0	4,68 ml 0,1n Säure	0,408	0,93	6,56	6,58
J	98,5	4,65 ml 0,1n AgNO_3	0,474	1,08	59,85	59,62
H^-	67,0	720 mm, 25°C 15,6 ml	0,904	2,05	0,91	0,97

Eigenschaften: Die an der Luft schnell hydrolysierenden Kristalle lösen sich gut in Äther, Benzol und Chloroform. Wasser und Alkohole zersetzen die Substanz.

Ergebnis: Die Umsetzung von Jod mit N-Mono-t-butyl-borazan führt unter Wasserstoffentwicklung zum N-Mono-t-butyl-B-mono-jod-borazan.

Versuch 50: Darstellung von N-Dimethyl-B-monojod-borazan,
 $\text{Me}_2\text{HN}^+\text{BH}_2\text{J}^-$, aus N-Dimethyl-borazan und Jod.

Durchführung: Analog Versuch 44 werden 1,00 g N-Dimethyl-borazan (16,9 mMol) mit 2,13 g Jod (16,9 mMol J) in Benzol umgesetzt. Als Endprodukt der Reaktion wurde eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 25°C erhalten.
Ausbeute 3,0 g.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_2\text{HN}^+\text{BH}_2\text{J}^-$ % gef.	% ber.
B	138,0	7,42 ml 0,1n Lauge	0,54	1,00	5,82	5,85
N	138,0	7,35 ml 0,1n Säure	0,53	0,99	7,46	7,58
J	256,0	13,80 ml 0,1n AgNO_3	0,54	1,00	68,42	68,66
H^-	256,0	722 mm, 28°C 72,0 ml	1,08	2,00	1,08	1,09

Eigenschaften: Die sich an der Luft zersetzende Substanz kann aus Benzol durch Zugabe von Petroläther umkristallisiert werden. Wasser und Alkohol zersetzen sie. In organischen Lösungsmitteln ist sie gut löslich.

Ergebnis: N-Dimethyl-borazan und Jod reagieren im Molverhältnis 2 : 1 zu N-Dimethyl-B-monojod-borazan.

Versuch 51: Darstellung von N-Trimethyl-B-monojod-borazan,
 $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{J}^{\ominus}$, aus N-Trimethyl-borazan und Jod.

Durchführung: Analog Versuch 44 werden 0,6 g N-Trimethyl-borazan (8,26 mMol) mit 65,0 ml 0,127normaler benzolischer Jodlösung (8,26 mMol J) umgesetzt. Unter starker Wasserstoffentwicklung erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf ca. 40°C unter Entfärbung des Jods. Nach Klären der Reaktionslösung durch Filtration wird die leicht gelb gefärbte Lösung auf 20 ml eingeeengt. Bei Zugabe der doppelten Menge absoluten Petroläthers fällt das Reaktionsprodukt aus. Der Schmelzpunkt beträgt 74°C. Ausbeute 1,5 g = 91% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{J}^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	83,3	4,17 ml 0,1n Lauge	0,501	1,00	5,41	5,44
N	148,0	7,50 ml 0,1n Säure	0,507	1,01	7,10	7,04
J	158,0	7,96 ml 0,1n AgNO_3	0,503	1,00	63,83	63,83
H ⁺	72,5	720 mm, 19°C 18,0 ml	0,980	1,96	0,98	1,01

Eigenschaften: Das aus Benzol und Petroläther umkristallisierte Borazan ist an der Luft stabil und wird von Wasser und Alkohol nicht zersetzt. Es ist gut löslich in Äther, Benzol und Halogenwasserstoffen. In der Siedehitze wirkt verdünnte Natronlauge zersetzend unter Aminentwicklung, wobei der Wasserstoff nur zum Teil freigesetzt wird. Konzentrierte Mineralsäuren reagieren unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: N-Trimethyl-B-monojod-borazan entsteht bei der Umsetzung von Jod mit N-Trimethyl-borazan im Molverhältnis 2 : 1.

Versuch 52: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit 3 Äquivalenten Jod in Benzol.

Es sollte untersucht werden, ob alle Wasserstoffatome der B-H-Bindungen des N-Trimethyl-borazans durch Jod zu substituieren sind.

Durchführung: Analog Versuch 44 werden 0,6 g N-Trimethyl-borazan (8,26 mMol) mit 3,13 g Jod (24,6 mMol J, Molverhältnis Borazan : J = 1 : 3) in Benzol unter Rückflusskühlung ca. 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird während dieser Zeit nicht entfärbt. Nach Abkühlen versetzt man das braunschwarze Reaktionsgemisch mit Petroläther. Es fällt dabei ein Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 73°C schmilzt.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{J}^{\ominus}$ % gef.	% ber.
J	122,5	6,13 ml 0,1n AgNO ₃	0,500	1,00	63,55	63,83
H ⁺	60,0	714 mm, 23°C 15,2 ml	0,980	1,96	0,98	1,01

Ergebnis: Aufgrund der Analysen und des Schmelzpunktes ist das bei der Umsetzung von 1 Mol N-Trimethyl-borazan mit 3 Äquivalenten Jod entstehende Reaktionsprodukt N-Trimethyl-B-monojod-borazan. Es reagiert also nur 1 Äquivalent Jod mit 1 Mol Borazan.

Versuch 53: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Jodchlorid in Benzol bei Aminzusatz.

Es sollte die Reaktion von N-Trimethyl-borazan mit Jodchlorid in Gegenwart eines Amins untersucht werden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,00 g N-Trimethyl-borazan (13,7 mMol) und 1,4 ml n-Butylamin (13,7 mMol) in 40 ml Benzol gelöst. In diese Lösung werden langsam 2,22 g Jodchlorid (13,7 mMol) in 50 ml Benzol zugetropft. Die Reaktion verläuft heftig, die Lösung erwärmt sich auf ~40°. Nach ungefähr 3 Stunden wird die leicht gelbgefärbte Lösung vom kristallinen Niederschlag abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. Der dabei entstehende Festkörper wird mit Äther gewaschen, wobei das N-Trimethyl-B-monochlor-borazan in Lösung geht. Der ätherunlösliche Rückstand wird mit dem benzolunlöslichen vereinigt, nochmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Nadeln schmelzen bei 168°C. Die Ätherphase wird vom Äther befreit.

Man erhält eine Substanz vom Schmelzpunkt 85°C. Sie erwies sich mit dem N-Trimethyl-B-monochlor-borazan aus Versuch 37 identisch (Mischschmelzpunkt).

Die qualitative Analyse ergab: Chlorid, akt. Wasserstoff, Amin und Bor.

Für das ätherunlösliche Produkt wurde folgende quantitative Zusammensetzung ermittelt:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	[BuNH ₃]J	
					% gef.	% ber.
N	47,7	2,35 ml 0,1n Säure	0,495	1,00	6,90	7,07
J	103,4	4,96 ml 0,1n AgNO ₃	0,479	0,97	63,78	64,14

Ergebnis: In Gegenwart von t-Butylamin reagiert N-Trimethylamin mit Jodchlorid in Benzol zu N-Trimethyl-B-monochlor-borazan und n-Butylammoniumjodid.

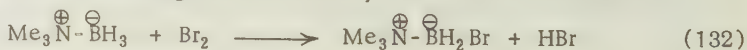
Versuch 54: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Jod in Benzol in Gegenwart von n-Butylamin zu N-Trimethyl-B-monojod-borazan und n-Butylamin-hydrojodid.

Durchführung: In einem 100 ml Kolben werden 0,201 g N-Trimethyl-borazan (2,76 mMol) in Gegenwart von 0,6 ml n-Butylamin (5,8 mMol) mit 13,8 ml einer 0,4normalen benzolischen Jodlösung (5,5 mMol J) zur Reaktion gebracht. Hierbei wird die zunächst dunkelbraune Lösung entfärbt, und es fällt n-Butylammoniumjodid in feinen Nadeln (Schmelzpunkt 168°C) aus. Nach 12 Stunden wird abfiltriert. Die Ausbeute an n-Butylammoniumjodid betrug 0,550 g (2,74 mMol), d.s. 99% der Theorie. Aus der Benzollösung wurden 0,44 g (2,5 mMol = 91,3% der Theorie) N-Trimethyljodborazan (Schmelzpunkt 73°C) mit Petroläther ausgefällt.

Ergebnis: In Gegenwart von n-Butylamin reagiert N-Trimethyl-borazan mit Jod im Molverhältnis 1 : 1 zu n-Butylammoniumjodid und N-Trimethyl-B-monojod-borazan.

Versuch 55: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Brom in Benzol zu Bromwasserstoff und N-Trimethyl-B-monobrom-borazan.

Es sollte der bei der Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Brom nach



zu erwartende Bromwasserstoff in Natronlauge abgefangen und bestimmt werden.

Durchführung: Ein 100 ml Dreihalskolben wird mit Tropftrichter, Rückflusskühler und N₂-Einleitungsrohr versehen. Das obere Ende des Rückflusskühlers wird mittels eines Ansatzstückes und eines Schlauches mit einem Glasrohr verbunden, das in einen mit 60 ml 0,1n Lauge gefüllten Erlenmeyerkolben eintaucht. Im Dreihalskolben werden 3,95 ml einer 0,74molaren Bromlösung (2,95 mMol Br₂) in Benzol vorgelegt. Zu dieser lässt man unter stetem N₂-Strom und schwachem Erwärmen 0,182 g N-Trimethyl-borazan (2,5 mMol) in 20 ml Benzol langsam zutropfen. Dabei tritt sofort eine Reaktion unter Bildung von Bromwasserstoff ein. Dieser wird vom Stickstoffstrom mitgeführt und von der Lauge absorbiert. Nach ca. 2 Stunden war die Umsetzung beendet, Zur Rücktitration (Methylrot als Indikator) wurden 37 ml 0,1n Säure verbraucht, d.h. es wurden 23 ml 0,1n Lauge vom gebildeten Bromwasserstoff neutralisiert (2,3 mMol = 92,2% der Theorie).

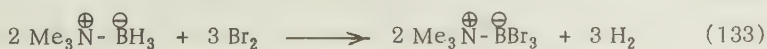
Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	Me ₃ N [⊕] -BH ₂ Br [⊖] % gef.	% ber.
B	65,0	4,13 ml 0,1n Lauge	0,636	1,00	6,87	7,12
N	101,6	6,12 ml 0,1n Säure	0,602	0,95	8,44	9,22
Br	147,0	9,65 ml 0,1n AgNO ₃	0,656	1,03	52,48	52,63
H	43,5	720 mm, 24°C 14,4 ml	1,290	2,02	1,29	1,33

Ergebnis: Bei der Bildung von N-Trimethyl-B-monobrom-borazan aus N-Trimethyl-borazan und Brom im Molverhältnis 1 : 1 entsteht 1 Mol Bromwasserstoff.

Versuch 56: Darstellung von N-Trimethyl-B-tribrom-borazan, Me₃N[⊕]-BBr₃[⊖], aus N-Trimethyl-borazan und 3 Äquivalenten Brom.

Es sollte die Reaktion von N-Trimethyl-borazan mit 3 Äquivalenten Brom in Benzol nach



näher untersucht werden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,12 g Trimethyl-borazan (15,3 mMol) mit 36,2 ml einer 1,27normalen benzolischen Bromlösung (46 mMol Br) zur Umsetzung gebracht. Man setzt noch 50 ml Benzol (absolut) zu. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsabschluss 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionslösung unter Wasserstoffentwicklung nahezu entfärbt. Nach Abkühlen der Lösung fallen farblose Nadeln von N-Trimethyl-B-tribrom-borazan vom Schmelzpunkt 338°C aus. Die Ausbeute ist nach starkem Einengen der Lösung quantitativ (4,7 g = 99%).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	Me ₃ N [⊕] -BBr ₃ % gef.	% ber.
B	125,0	4,03 ml 0,1n Lauge	0,323	1,00	3,41	3,49
N	158,0	5,10 ml 0,1n Säure	0,323	1,00	4,52	4,52
Br	53,4	5,14 ml 0,1n AgNO ₃	0,963	2,99	76,93	77,42

Eigenschaften: Die farblosen Nadeln lösen sich schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Petroläther. Sie lassen sich aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren. In Wasser sind sie kaum löslich, in Aceton gut. Von verdünnter Lauge wird die Substanz langsam in der Siedehitze zersetzt. Sie ist identisch mit von A. SCHMIDPETER ²⁹ dargestelltem Me₃N[⊕]-BBr₃ (Mischschmelzpunkt).

Ergebnis: Im Molverhältnis Borazan : Brom = 2 : 3 bildet sich aus N-Trimethyl-borazan und Brom das N-Trimethyl-B-tribrom-borazan.

Versuch 57: Umsetzung von 3 Mol N-Mono-t-butyl-borazan mit 1 Mol Bortribromid zu N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan,
t-BuH₂N[⊕]-BH₂Br.

Durchführung: Unter stetem Stickstoffstrom werden bei Siedehitze 1,305 g N-Mono-t-butyl-borazan (15 mMol) mit 1,235 g Bortribromid (5 mMol) in 50 ml Benzol umgesetzt. Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet. Das entweichende Diboran wird in Tetrahydrofuran absorbiert und nach Hydrolyse die Borsäure titriert: 3,9 mMol, d.s. 78% der Theorie. (Die Absorption war nicht quantitativ.) Analog Versuch 43 wird nach Abkühlen der Lösung im Vakuum auf ca. 20 ml eingengt und mit Petroläther gefällt. Man erhält 1,5 g reines N-Mono-t-butyl-B-mono-brom-borazan (= 56% der Theorie). Der Schmelzpunkt beträgt 102°C.

Analysenergebnisse:

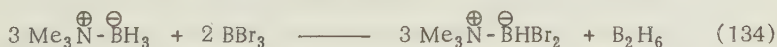
Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	t-BuH ₂ N [⊕] -B [⊖] H ₂ Br % gef.	% ber.
B	136,7	8,40 ml 0,1n Lauge	0,615	1,00	6,64	6,52
N	31,3	1,60 ml 0,1n Säure	0,607	0,99	8,49	8,45
Br	77,0	4,90 ml 0,1n AgNO ₃	0,636	1,04	50,86	48,17
H ⁻	41,7	717 mm, 21°C 13,4 ml	1,257	2,04	1,26	1,22

Eigenschaften: Das Produkt hat die gleichen Eigenschaften wie die Verbindung aus Versuch 45.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von N-Mono-t-butyl-borazan und Bortribromid im Molverhältnis 3 : 1 erhält man N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan und Diboran.

Versuch 58: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortribromid zu N-Trimethyl-B-dibrom-borazan, Me₃N[⊕]-B[⊖]HBr₂.

Es sollte Bortribromid mit N-Trimethyl-borazan im Verhältnis 3 : 2 nach



zu N-Trimethyl-B-dibrom-borazan umgesetzt werden.

Durchführung: In einen 100 ml Zweihalskolben werden 1,39 g N-Trimethyl-borazan (19,2 mMol) in ca. 50 ml Benzol gelöst. Unter stetem N₂-Strom und Rückflusskühlung werden in diese Lösung 1,242 g Bortribromid (12,8 mMol), in 10 ml Benzol gelöst, zugetropft. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter Diboranentwicklung. Man erhitzt nun 40 Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die, nach Umkristallisieren aus Benzol, einen Schmelzpunkt von 126-127°C zeigen. Die Ausbeute betrug 3,75 g = 85% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}\text{HBr}_2$ % gef.	% ber.
B	306,0	13,0 ml 0,1n Lauge	0,425	1,00	4,59	4,69
N	98,0	4,2 ml 0,1n Säure	0,429	1,01	6,00	6,07
Br	99,5	8,54 ml 0,1n AgNO_3	0,856	1,01	68,69	69,27

Eigenschaften: Die Verbindung ist in Wasser nicht, in Benzol wenig löslich. Aus Alkohol sowie aus Benzol lässt sie sich umkristallisieren. Verdünnte Laugen zersetzen sie in der Siedehitze, Säuren greifen nicht an.

Ergebnis: 2 Mol Bortribromid und 3 Mol N-Trimethyl-borazan setzen sich unter Bildung von Diboran zu N-Trimethyl-B-dibrom-borazan um.

Versuch 59: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortribromid zu N-Trimethyl-B-tribrom-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}\text{Br}_3$.

Durchführung: Unter Stickstoff werden 0,73 g N-Trimethyl-borazan (10 mMol) in 60 ml absolutem Benzol gelöst. In diese Lösung werden 0,95 ml Borbromid (10 mMol), die in 25 ml Benzol gelöst sind, zugetropft. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Unter stetem Stickstoffstrom wird nun bei Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Mit dem Stickstoff entweicht Diboran. Die Umsetzung wird nach einer Stunde abgebrochen. Beim Abkühlen der Lösung fallen farblose rhombische Nadeln und Spiesse aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde nach dem Umkristallisieren aus Methanol zu 338°C ermittelt.

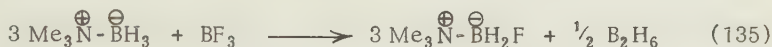
Die qualitative Analyse ergab Stickstoff, Bor und Bromid. Ein Mischschmelzpunkt mit N-Trimethyl-B-tribrom-borazan (vgl. Versuch 56) ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Reaktionsprodukt wurde danach als $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{B}^{\ominus}\text{Br}_3$ identifiziert.

Umsetzungen in Chloroform im langsamen Stickstoffstrom können explosionsartig verlaufen.

Ergebnis: Bromtribromid reagiert mit N-Trimethyl-borazan unter Bildung von N-Trimethyl-B-tribrom-borazan und Diboran.

Versuch 60: Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Bortrifluorid in Äther zu N-Trimethyl-B-trifluor-borazan, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{\oplus}\text{BF}_3^{\ominus}$.

Bei dieser Reaktion sollte versucht werden, N-Trimethyl-B-monofluor-borazan gemäss der Gleichung



darzustellen.

Durchführung: Unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss werden 1,5 g N-Trimethyl-borazan (20,55 mMol) mit 9,6 ml einer 0,714molaren ätherischen BF_3 -Lösung (6,85 mMol) umgesetzt. Es entweicht Diboran. Nach ca. 3 Stunden Reaktionsdauer fällt beim Abkühlen eine Verbindung in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°C aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man N-Trimethyl-B-trifluor-borazan vom Schmelzpunkt 140°C (Lit. Smp. 138 bis 146°C). Die Ausbeute des Rohproduktes betrug 850 mg = 97,5% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}\text{BF}_3^{\ominus}$ % gef.	% ber.
N	60,5	4,70 ml 0,1n Säure	0,778	1,01	10,86	11,03
B	80,3	6,20 ml 0,1n Lauge	0,772	1,00	8,34	8,52
H ⁺	negativ!					

Eigenschaften: Die an der Luft beständige Verbindung ist in H_2O , Äther und Petroläther unlöslich. Sie lässt sich gut aus Methanol und Benzol umkristallisieren. Von verdünnten Säuren wird die Substanz nicht angegriffen. In verdünnten Laugen tritt bei Siedehitze Zersetzung ein.

Ergebnis: N-Trimethyl-borazan reagiert mit Bortrifluorid in Äther im Molverhältnis 3 : 1 nicht zu einem B-Monofluor-borazan, sondern zum N-Trimethyl-B-trifluor-borazan.

VIII. Darstellung von Borazylammoniumsalzen

Versuch 61: Darstellung von N-Monomethylborazyl-methylammonium-chlorid, $[\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}-\overset{\oplus}{\text{NH}_2}\text{Me}]\text{Cl}$, aus N-Monomethyl-borazan und Benzoylchlorid.

Durchführung: Ein 150 ml Kolben wird mit Rückflusskühler und Tropftrichter sowie Rührer versehen. Es werden 1,57 g Benzoylchlorid (11,17 mmol) in 20 ml Äther vorgelegt. In diese Lösung tropft man 1,3 g N-Monomethyl-borazan (22,2 mmol), gelöst in 30 ml Äther, ein. Nach Zugabe von mehr als der Hälfte der Borazanlösung tritt unter Erwärmung ein Niederschlag auf. Dieser wird nach 4 Stunden unter Luftausschluss abfiltriert und getrocknet. Man erhält 800 mg (= 63,4% der Theorie) N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid vom Schmelzpunkt 76°C.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mmol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[(\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}_2}]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	91,0	7,95 ml 0,1n Lauge	0,874	1,00	9,45	9,80
N	123,0	21,70 ml 0,1n Säure	1,764	2,02	24,71	25,37
Cl	254,0	2,30 ml 0,1n AgNO_3	0,905	1,03	32,15	32,20

Eigenschaften: Das Borazylammoniumsalz ist in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in organischen Lösungsmitteln löslich. Konzentrierte und verdünnte Säuren zerstören das Salz nicht. In Alkalilösungen wird Amin und Wasserstoff in Freiheit gesetzt. An der Luft ist das Salz beständig.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit N-Monomethyl-borazan entsteht N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid.

Versuch 62: Darstellung von N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid, $[\text{MeH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}-\overset{\oplus}{\text{NH}_2}\text{Me}]\text{Cl}$, aus N-Monomethyl-B-monochlorborazan und Methylamin.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 800 mg N-Monomethyl-B-monochlorborazan (10,7 mmol) in 50 ml absolutem Äther gelöst. In die klare Lösung wird sodann Methylamin, das aus Methylaminhydrochlorid und Natronlauge dargestellt und über Ätzkali getrocknet wird, im Überschuss eingeleitet. Hierbei fällt eine farblose kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 76°C aus. Ausbeute: 1,1 g = 94,5% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	[(MeH ₂ N) [⊕] ₂ BH ₂ [⊖]]Cl	
					% gef.	% ber.
B	84,0	7,39 ml 0,1n Lauge	0,880	1,00	9,52	9,80
N	103,0	18,59 ml 0,1n Säure	1,800	2,04	25,28	25,37
Cl	95,6	8,53 ml 0,1n AgNO ₃	0,892	1,02	31,65	32,20
H ⁺	186,0	722 mm, 25°C 83,72 ml	1,750	1,99	1,75	1,83

Ergebnis: N-Monomethyl-B-monochlor-borazan und Methylamin reagieren zu N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid.

Versuch 63: Darstellung von N-Monomethylborazyl-methylammoniumchlorid, [MeH₂N[⊕]-BH₂[⊖]-NH₂Me][⊕]Cl[⊖], aus N-Monomethyl-borazan und Methylammoniumchlorid.

Durchführung: Unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss werden 0,87 g Methylammoniumchlorid (10 mMol) und 0,46 g N-Monomethyl-borazan (10,2 mMol) in absolutem Chloroform 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen entstehen nadelförmige Kristalle, die bei 76°C schmelzen.

Ausbeute: 1 g = 90% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	[(MeH ₂ N) [⊕] ₂ BH ₂ [⊖]]Cl	
					% gef.	% ber.
B	72,0	6,38 ml 0,1n Lauge	0,886	1,00	9,32	9,80
N	91,0	16,19 ml 0,1n Säure	1,779	2,00	24,93	25,37
Cl	252,0	23,04 ml 0,1n AgNO ₃	0,915	1,03	32,52	32,20

Ergebnis: Unter Wasserstoffabspaltung entsteht aus N-Monomethyl-borazan und Methylaminhydrochlorid das N-Monomethyl-borazyl-methylammoniumchlorid.

Versuch 64: Darstellung von N-Mono-n-propylborazyl-n-propylammoniumchlorid $[\text{PrH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}-\overset{\oplus}{\text{NH}_2}\text{Pr}]\text{Cl}$, aus N-Mono-n-propyl-borazan und Benzoylchlorid.

Durchführung: Analog Versuch 62 werden 2,32 g N-Mono-n-propyl-borazan (31,79 mMol) mit 2,22 g Benzoylchlorid (15,79 mMol) in Äther umgesetzt. Zunächst bleibt das Reaktionsgemisch klar, dann beginnt allmählich die Ausfällung des Borazylammoniumsalzes. Nach 12stündigem Stehen filtriert man unter Luftausschluss ab und trocknet im Vakuum. Die Ausbeute betrug 1,63 g = 61,4% der Theorie. Der Schmelzpunkt des Produktes wurde bei 115°C beobachtet.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$[\text{PrH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}]_2\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	1,98	12,1 ml 0,1n Lauge	0,611	1,00	6,61	6,50
N	2,60	31,6 ml 0,1n Säure	1,216	2,00	17,02	16,83
Cl	2,73,4	16,3 ml 0,1n AgNO_3	0,596	0,98	21,13	21,29
H ⁺	32,60	722,3 mm, 19°C 9,8 ml	1,196	2,00	1,20	1,21

Eigenschaften: Das an der Luft beständige, in Wasser und Alkohol gut lösliche Salz ist in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Petroläther) nicht löslich. Aus Chloroform kann es umkristallisiert werden. Von konzentrierten Säuren wird es ebenso wie von verdünnten Laugen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Ergebnis: Das N-Mono-n-propylborazyl-n-propylammoniumchlorid entsteht bei der Umsetzung von N-Mono-n-propyl-borazan mit Benzoylchlorid.

Versuch 65: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid, $[\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}-\overset{\oplus}{\text{NH}}\text{-t-Bu}]\text{Cl}$, aus N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan und t-Butylamin.

Durchführung: In einem Kolben werden 0,65 g $\text{t-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{Cl}$ (5,33 mMol) mit 0,4 g = 0,5 ml t-Butylamin (5,33 mMol) in Äther zur Reaktion gebracht. In exothermer Reaktion bildet sich ein farbloser Niederschlag vom Schmelzpunkt 182°C.

Ausbeute: 1,04 g = 98,6% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[(t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus})_2\text{BH}_2^{\ominus}]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	160,0	7,70 ml 0,1n Lauge	0,481	1,00	5,21	5,56
N	218,0	21,50 ml 0,1n Säure	0,990	2,05	13,81	14,40
Cl	106,0	5,40 ml 0,1n AgNO_3	0,509	1,05	18,06	18,22
H^+	85,0	22,10 ml 720 mm, 22°C	1,020	2,12	1,02	1,04

Ergebnis: N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan und t-Butylamin reagieren unter Bildung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid.

Versuch 66: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid, $[(t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus})_2\text{BH}_2^{\ominus} - \text{NH}_2 - t\text{-Bu}]\text{Cl}$, aus Monochlorboran mit t-Butylamin in Äther.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 31 ml einer 0,19molaren ätherischen Monochlorboranlösung (6 mMol) vorgelegt. Unter Feuchtigkeitsabschluss werden dieser Lösung 1,2 ml trockenes t-Butylamin (12 mMol) zugesetzt. Hierbei fällt sofort ein farbloser Niederschlag, der bei 181°C schmilzt, aus. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ (1,15 g).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[(t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus})_2\text{BH}_2^{\ominus}]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
Cl	33,0	1,70 ml 0,1n AgNO_3	0,515	1,00	18,27	18,22
H^+	63,0	720 mm, 24°C 16,4 ml	1,01	1,94	1,01	1,04

Ergebnis: Bei der Umsetzung von 1 Mol Monochlorboran mit 2 Mol t-Butylamin in Äther entsteht N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid.

Versuch 67: Darstellung von N-Dimethylborazyl-dimethylammoniumchlorid, $[\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\overset{\ominus}{\text{BH}}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{HMe}_2]\text{Cl}$, aus N-Dimethyl-b-monochlor-borazan und Dimethylamin

Durchführung: Die Umsetzung wird in einem 100 ml Rundkolben vorgenommen, wobei man in die ätherische Lösung von 0,405 g N-Dimethyl-B-monochlor-borazan (4,33 mMol) Dimethylamin im Überschuss einleitet. Das Dimethylamin wird aus dem Hydrochlorid und konzentrierter Natronlauge dargestellt und über Ätzkali getrocknet. Der bei der Reaktion entstehende Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Sein Schmelzpunkt beträgt 78°C. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$[(\text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H})_2\overset{\ominus}{\text{BH}}_2]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	142,0	10,2 ml 0,1n Lauge	0,719	1,00	7,77	7,71
N	146,0	20,2 ml 0,1n Säure	1,384	1,93	19,38	19,94
Cl	86,0	6,0 ml 0,1n AgNO_3	0,700	0,99	25,33	25,26
H ⁺	120,5	722 mm, 22°C 44,5 ml	1,440	2,00	1,44	1,43

Eigenschaften: Die farblose kristalline Verbindung ist in Wasser und Alkohol löslich; in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Aus Chloroform lässt sie sich umkristallisieren. Verdünnte Laugen und konzentrierte Säuren zersetzen sie unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: N-Dimethyl-B-monochlor-borazan addiert sich an Dimethylamin zu N-Dimethylborazyl-dimethylammoniumchlorid.

Versuch 68: Umsetzung von Trimethylammoniumchlorid mit N-Trimethyl-borazan in Chloroform.

In diesem Versuch sollte die Umsetzung von N-Trimethyl-borazan mit Trimethylaminhydrochlorid im Sinne der Gleichung



näher untersucht werden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,5g Trimethyl-borazan (20,3 mMol) mit 1,96g Trimethylammoniumchlorid (20,3 mMol) in 80 ml Chloroform unter Rückflusskühlung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das Chloroform im Vakuum abgesaugt, wobei das Lösungsmittel in einer mit Trockeneis - Trichloräthylen gekühlten Falle aufgefangen wird. Der zurückbleibende Festkörper wird mit Äther versetzt. Vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei -20° vom Äther befreit. Der Rückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 93°C . Die Ausbeute betrug 1,4g = 93% der eingesetzten Menge des N-Trimethyl-borazans. Da die Analysen (qualitativ) kein Halogen anzeigten und der Schmelzpunkt mit dem des N-Trimethyl-borazans gleich war, ergibt sich, dass die Bildung eines Borazylammoniumchlorides auf diesem Weg nicht möglich ist.

Das ätherunlösliche Produkt $((\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl})$ hatte einen Schmelzpunkt von 223°C , enthielt Halogen und zeigte keine reduzierende Wirkung. (Lit. Smp. 225°C Handbook). Ausbeute an Trimethylammoniumchlorid: 1,85g.

Ergebnis: N-Trimethyl-borazan reagiert mit Trimethylaminhydrochlorid in Chloroform bei Rückflusstemperatur nicht.

Versuch 69: Umsetzung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan mit Trimethylamin in Äther.

Es wurde versucht, N-Trimethylborazyl-trimethylammoniumchlorid nach



aus Trimethylamin und N-Trimethyl-B-monochlor-borazan darzustellen.

Durchführung: In der üblichen Weise (vgl. Versuch 68) lässt man Trimethylamin auf N-Trimethyl-B-monochlor-borazan in Äther einwirken. Es werden 0,5g Chlorborazan (4,65 mMol) in 10 ml Äther gelöst und das über Ätzkali getrocknete Trimethylamin eingeleitet. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Da kein Niederschlag entstand, wurde der Äther abgezogen, wobei 0,5g Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 85°C) zurückgewonnen wurde.

Ergebnis: N-Trimethyl-B-monochlor-borazan reagiert mit Trimethylamin nicht.

Versuch 70: Umsetzung von Monochlorboran mit Trimethylamin in Äther zu N-Trimethyl-B-monochlor-borazan, $\text{Me}_3\text{N}^+-\text{BH}_2\text{Cl}^-$.

Es sollte versucht werden, aus Monochlorboran in Äther und Trimethylamin nach



das N-Trimethyl-B-monochlor-borazan darzustellen.

Durchführung: In einem Rundkolben (50 ml Inhalt) werden 50 ml ätherische Monochlorboranlösung (5 mMol) mit Trimethylamin zur Reaktion gebracht. Man leitet am besten Trimethylamin, das aus dem Hydrochlorid und Natronlauge dargestellt und über Ätzkali getrocknet wird, in die vorgelegte Lösung im Überschuss ein. Infolge von Hydrolyse entsteht ein geringer Niederschlag, der mittels einer Glasfilternutsche G 3 abgetrennt wird. Nach Abziehen des Äthers im Vakuum wird das entstandene Produkt aus Benzol und Petroläther umgefällt. Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle ist 85°C. Ausbeute 450 mg = 90% der Theorie. Da die Eigenschaften mit denen im Versuch 37 identisch waren, wurde zur endgültigen Identifizierung als N-Trimethyl-B-monochlor-borazan der Chlorgehalt der Verbindung bestimmt.

Cl⁻ Einwaage 60 mg; 5,54 ml 0,1n AgNO₃; gef. 32,74%, ber. 33,02%.

Ergebnis: Die Reaktion von Monochlorboran mit Trimethylamin geht nur zur Stufe des N-Trimethyl-B-monochlor-borazans.

Versuch 71: Darstellung von N-Cyclopentatrienborazyl-pyridiniumchlorid, $[(C_5H_5\overset{\oplus}{N}-BH_2-\overset{\ominus}{N}C_5H_5)]Cl$, aus Monochlorboran und Pyridin in Äther.

Durchführung: In der schon beschriebenen Weise (Versuch 67) werden 30 ml einer 0,5molaren ätherischen BH₂Cl-Lösung (15 mMol) in einem Rundkolben mit 3 ml Pyridin (37,2 mMol) zur Reaktion gebracht. Die anfangs klare Lösung erwärmt sich unter Bildung eines farblosen Niederschlages. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen im Hochvakuum zeigt das N-Cyclopentatrienborazyl-pyridiniumchlorid einen Schmelzpunkt von 93°C.

Ausbeute: 3,0 g = 98% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molverh- hältnis	$[(C_5H_5\overset{\oplus}{N})_2BH_2]Cl$ % gef.	% ber.
B	213,0	9,80 ml 0,1n Lauge	0,460	1,00	4,98	5,24
N	208,0	19,8 ml 0,1n Säure	0,954	2,07	13,33	13,57
Cl	160,0	7,60 ml 0,1n AgNO ₃	0,475	1,03	16,84	17,17
H ⁺	143,0	718 ml, 23°C 34 ml	0,932	2,02	0,93	0,98

Eigenschaften: Die salzartige, an der Luft beständige Verbindung, die etwas hygroskopisch ist, wird von Wasser unter geringer Wasserstoffentwicklung gelöst. Aus Chloroform lässt sich die Substanz nicht umkristallisieren, da sie zersetzt wird. Als Lösungsmittel kann auch Alkohol dienen. Laugen reagieren mit dem Salz rasch unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Pyridin und BH_2Cl (Molverhältnis 2 : 1) reagieren in Äther zu N-Cyclopentatrienborazyl-pyridiniumchlorid.

Versuch 72: Darstellung von N-Cyclopentatrienborazyl-pyridiniumchlorid, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{BH}_2-\text{NC}_5\text{H}_5] \text{Cl}^-$, aus N-Cyclopentatrien-B-monochlorborazan und Pyridin.

Durchführung: Man lässt auf eine Lösung 0,765 g N-Cyclopentatrien-B-monochlorborazan (6 mMol) in 50 ml Äther 0,5 ml Pyridin (6 mMol) einwirken. Bei Zugabe des Pyridins tritt sofort die Bildung des N-Cyclopentatrienborazylpyridiniumchlorids ein. Nach einer Stunde wird die unlösliche Verbindung abgesaugt und getrocknet (Schmelzpunkt 63°C). Nach mehrmaligem Waschen mit Benzol konnte ein reineres Produkt vom Schmelzpunkt 92°C erhalten werden. Ausbeute: 1,0 g = 90% der Theorie.

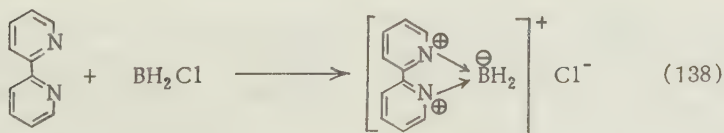
Analysenergebnis:

Cl	81,7 mg	3,96 ml	% gef. 17,21	% ber. 17,17
		0,1n AgNO_3		

Ergebnis: N-Cyclopentatrien-B-monochlorborazan und Pyridin bilden N-Cyclopentatrienborazyl-pyridiniumchlorid.

Versuch 73: Umsetzung von α, α' -Dipyridyl mit Monochlorboran in Äther zum Borazylammoniumsalz, $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{BH}_2] \text{Cl}$.

Es wurde versucht, aus Dipyridyl und Monochlorboran nach



das Borazylammoniumsalz darzustellen.

Durchführung: In der üblichen Weise (vgl. Versuch 67) werden 50 ml ätherischer 0,1molarer Monochlorboranlösung (5 mMol) vorgelegt. In diese Lösung tropft man 0,78 g Dipyridyl (5 mMol), in 20 ml Äther gelöst, zu. Es fällt sofort ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Waschen

in Äther und Trocknen im Vakuum einen Zersetzungspunkt von 170°C zeigt. Die Ausbeute beträgt 0.97 g = 95% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$[(C_5H_4N)_2BH_2]Cl$ % gef.	% ber.
B	77,0	3,60 ml 0,1n Lauge	0,468	1,00	5,05	5,29
N	4,547	27°C, 756 mm 0,5 ml	0,89	1,92	12,46	13,68
Cl	59,4	2,86 ml 0,1n AgNO ₃	0,482	1,03	17,12	17,34
H	4,332	1,76 mg H ₂ O	0,455	9,73	4,55	5,28
C	4,332	8,60 mg CO ₂	4,503	0,68	54,18	58,69

Eigenschaften: Die farblose, hygroskopische Verbindung ist in Alkohol und Wasser gut löslich, unlöslich jedoch in Benzol, Äther und Petroläther. Von siedendem Chloroform wird die Substanz unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Sie ist gegen Säuren stabil, Laugen dagegen zersetzen sie unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Monochlorboran bildet mit α, α' -Dipyridyl ein Anlagerungsprodukt $[(C_5H_4N)_2BH_2]Cl$.

Versuch 74: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl-ammonium-bromid, $[t-BuH_2N^+-BH_2^--NH_2-t-Bu]Br$, aus N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan und t-Butylamin.

Durchführung: In einem Rundkolben werden analog Versuch 65 unter Feuchtheitsausschluss 80 ml einer Lösung von 2,32 g N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan in Äther (14 mMol) mit 3,0 ml trockenem t-Butylamin (30 mMol) versetzt. Die Umsetzung verläuft unter Erwärmung des Reaktionsgemisches. Es fällt ein unlösliches, mikrokristallines Pulver an, das nach Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum einen Schmelzpunkt von 186°C zeigt. Ausbeute: 3,2 g = 97% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[(t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}}_2]\text{Br}$ % gef.	% ber.
B	84,0	3,60 ml 0,1n Lauge	0,404	1,00	4,38	4,53
N	85,0	6,80 ml 0,1n Säure	0,800	1,98	11,21	11,77
Br	79,5	3,30 ml 0,1n AgNO ₃	0,415	1,03	33,17	33,44
H ⁺	76,5	722 mm, 26°C 17 ml	0,861	2,13	0,86	0,84

Eigenschaften: Die farblose Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Aus Chloroform lässt sie sich umkristallisieren. In verdünnter Lauge und in konzentrierten Säuren zersetzt sich das Produkt unter Wasserstoffentwicklung. In verdünnten Säuren und Wasser ist es gut löslich. AgNO₃ wird in wässrigem Medium zu Ag reduziert.

Ergebnis: t-Butylamin reagiert mit N-Mono-t-butyl-B-monobrom-borazan zu N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumbromid.

Versuch 75: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl-ammoniumjodid, $[(t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}}_2\overset{\oplus}{\text{NH}}_2\text{-t-Bu}]\text{J}$, aus N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan mit t-Butylamin.

Durchführung: In der im Versuch 65 beschriebenen Weise werden 1,28 g N-Mono-t-butyl-B-monojod-borazan (6 mMol) in 45 ml Äther gelöst und mit 1,0 ml trockenem t-Butylamin (9,8 mMol) umgesetzt. Man erhält einen Niederschlag, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ: 1,7 g = 98 % der Theorie. Die Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 202°C (unter Zersetzung).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[(t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}}_2]\text{J}$ % gef.	% ber.
B	72,7	2,58 0,1n Lauge	0,353	1,00	3,84	3,78
N	58,0	4,06 ml 0,1n Säure	0,700	1,99	9,81	9,80
J	43,0	1,50 ml 0,1n AgNO ₃	0,349	0,99	44,27	44,38
H ⁺	72,7	720 mm, 25°C 13 ml	0,693	1,96	0,69	0,71

Eigenschaften: Die Verbindung löst sich gut in Wasser und Alkohol, schlecht in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol und Petroläther. Sie lässt sich aus Chloroform umkristallisieren. Verdünnte Säuren zersetzen nicht. Mit verdünnten Laugen reagiert sie unter Wasserstoffentwicklung. Konzentrierte Säuren setzen gleichfalls Wasserstoff in Freiheit.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von t-Butylamin mit N-Mono-t-butyl-B-monojodborazan wird N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumjodid, $[(t\text{-BuH}_2\text{N})_2\text{BH}_2]^+ \text{J}^-$, erhalten.

Versuch 76: Darstellung von Borazyl-ammoniumchlorid, $[\text{H}_3\text{N}^+-\text{BH}_2^--\text{NH}_3^-]\text{Cl}$ aus Monochlorboran und Ammoniak in Äther.

Durchführung: In einem 250 ml Rundkolben wird unter Feuchtigkeitsausschluss eine Ammoniaklösung (30 mMol) in 100 ml Äther (absolut) dargestellt, wobei das NH_3 -Gas über Ätzkali getrocknet wird. In diese Lösung werden 62 ml einer 0,19molaren ätherischen Monochlorboranlösung (12 mMol) eingetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf ca. 30°C . Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der mittels einer Glasfritte G 3 abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird. Das so erhaltene Borazylammoniumchlorid schmilzt bis 250°C nicht. Die Ausbeute beträgt $0,95\text{ g} = 96,2\%$ der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$[(\text{H}_3\text{N})_2\text{BH}_2]^+ \text{Cl}^-$ % gef.	% ber.
B	52,0	6,20 ml 0,1n Lauge	0,119	1,00	12,90	13,14
N	48,5	11,71 ml 0,1n Säure	0,241	2,02	33,83	34,02
Cl	37,3	4,51 ml 0,1n AgNO_3	0,121	1,02	42,87	43,05
H^+	78,2	723 mm, 25°C 48,7 ml	0,242	2,04	2,42	2,45

Eigenschaften: Die an der Luft stabile Verbindung ist hygroskopisch und löst sich gut in Alkohol und Wasser. Verdünnte Alkalilösungen zersetzen die Substanz unter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnis: Ammoniak und Monochlorboran reagieren zu Borazylammoniumchlorid.

Versuch 77: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-ammoniumchlorid, $[t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{-}\overset{\oplus}{\text{NH}_3}]\text{Cl}$ aus N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan und Ammoniak.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,00 g N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan (8,23 mMol) in 50 ml absolutem Äther gelöst. In diese klare Lösung leitet man über Ätzkali getrocknetes Ammoniak ein. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf ca. 30°C. Dabei fallen farblose Kristalle aus, die bei 164-166°C schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,1 g = 100% der Theorie.

Analysenergebnis:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$[t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{-}\overset{\oplus}{\text{NH}_3}]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	116,0	8,12 ml 0,1n Lauge	0,699	1,00	7,57	7,80
N	101,5	14,50 ml 0,1n Säure	1,461	2,08	20,01	20,23
Cl	86,0	6,02 ml 0,1n AgNO ₃	0,698	1,00	24,76	25,60
H ⁺	258,5	748 mm, 22°C 47,0 ml	1,450	2,07	1,45	1,45

Eigenschaften: Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und THF. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkohol löst sie sich gut. Verdünnte Lauge zersetzen unter Wasserstoffentwicklung. Bei Umkristallisieren aus Chloroform erhält man Nadeln. Bei längerem Stehen an der Luft zerfließt die Substanz und beginnt sich zu zersetzen.

Ergebnis: Ammoniak reagiert mit N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan in Äther zu N-Mono-t-butylborazyl-ammoniumchlorid.

Versuch 78: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-triäthylammoniumchlorid, $[t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-}\overset{\ominus}{\text{BH}_2}\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{Ät}_3]\text{Cl}$, aus N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan und Triäthylamin.

Durchführung: Analog Versuch 62 werden 1,00 g N-Mono-t-butyl-B-monochlorborazan (8,23 mMol) mit 1,5 ml über Ätzkali getrocknetem Triäthylamin (9,5 mMol) umgesetzt. Man erhält dabei ein ätherunlösliches Produkt vom Schmelzpunkt 183°C. Die Ausbeute ist quantitativ = 1,89 (98% der Theorie).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$(t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{-N}^{\oplus}\text{At}_3)\text{Cl}$ % gef. % ber.	
B	67,0	2,97 ml 0,1n Lauge	0,444	1,00	4,80	4,85
N	93,5	8,33 ml 0,1n Säure	0,891	2,00	12,48	12,59
Cl	191,5	4,24 ml 0,1n AgNO ₃	0,461	1,04	16,43	15,93
H ⁺	152,5	730 mm, 24°C 34,8 ml	0,900	2,01	0,90	0,91

Eigenschaften: Die Substanz zeigt alle für die Borazylammoniumslaze charakteristischen Eigenschaften. Sie wird von Laugen zersetzt und ist in Wasser, Alkoholen und verdünnten Säuren löslich. In Äther, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln löst sie sich nicht. Sie lässt sich aus Chloroform umkristallisieren.

Ergebnis: Triäthylamin reagiert mit N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan zu N-Mono-t-butylborazyl-triäthylammoniumchlorid.

Versuch 79: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-pyridiniumchlorid,
 $[t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{-NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$, aus N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan und Pyridin.

Durchführung: Die Reaktion wird analog Versuch 62 durchgeführt. Dabei werden 1,00 g N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan (8,23 mMol) in Äther mit 0,78 ml trockenem Pyridin (9,5 mMol) umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich unter Feuchtigkeitsausschluss. Die Ausbeute ist quantitativ (1,65 g). Die ätherunlösliche Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 171°C.

Analysenergebnisse:

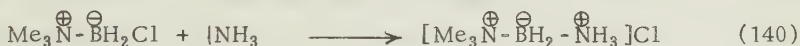
Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$[t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{-NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$ % gef. % ber.	
B	93,2	4,40 ml 0,1n Lauge	0,472	1,00	5,11	5,40
Cl	118,8	5,73 ml 0,1n AgNO ₃	0,482	1,02	17,10	17,69
H ⁺	208,7	81,5 mm, 22°C 467,5 ml	0,990	2,02	0,99	1,01

Eigenschaften: Die aus Chloroform umkristallisierbare Substanz ist in Wasser und Alkohol gut löslich, nicht dagegen in Äther, THF, Benzol und Petroläther. Laugen entwickeln aus dem Produkt Amin und Wasserstoff. An der Luft ist die Verbindung nicht längere Zeit beständig. Sie zerfließt und beginnt sich allmählich zu zersetzen.

Ergebnis: Die Umsetzung von Pyridin mit N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazan führt zum N-Mono-t-butylborazyl-pyridiniumchlorid.

Versuch 80: Umsetzung von N-Trimethyl-B-monochlor-borazan mit Pyridin und Ammoniak in Äther.

Es sollte versucht werden, aus N-Trimethyl-B-monochlor-borazan und Pyridin sowie Ammoniak im Sinne der Gleichungen



die entsprechenden Borazylammoniumchloride darzustellen.

Durchführung: In zwei Parallelversuchen werden jeweils 0,532 g N-Trimethyl-B-monochlor-borazan (5 mmol) in ca. 80 ml Äther gelöst. In diese Lösungen werden Pyridin und Ammoniak im Überschuss zugesetzt. Da hierbei keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurden die Reaktionsgemische unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 Stunden wurden die Versuche abgebrochen.

Aus den Lösungen konnte das eingesetzte N-Trimethyl-B-monochlorborazan (Smp. 85°C) zurückgewonnen werden.

Ergebnis: Ammoniak und Pyridin reagieren mit N-Trimethyl-B-monochlor-borazan nicht.

Versuch 81: Darstellung von N-Diäthylborazyl-methylammoniumchlorid, $[\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}\text{-BH}_2\text{-NH}_2\text{Me}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$, aus N-Diäthylborazan und Methylammoniumchlorid.

Durchführung: In einem 50 ml Rundkolben werden 0,51 g N-Diäthylborazan (6 mmol) und 0,405 g Methylammoniumchlorid (6 mmol) in ca. 35 ml absolutem Chloroform unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Das zuerst unlösliche Methylammoniumchlorid geht dabei in Lösung. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Die Lösung bleibt bei Raumtemperatur klar, ohne dass Methylaminhydrochlorid ausfällt. Nach Abziehen des Chloroforms im Vakuum erhält man einen farblosen Rückstand, der mehrmals mit Äther gewaschen wird. Der Festkörper wird anschliessend im Vakuum getrocknet. Er schmilzt bei 73°C. Ausbeute: 0,9 g = 99% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$[\text{Ät}_2\text{HN}^{\oplus}-\text{BH}_2^{\ominus}-\text{NH}_2^{\oplus}\text{Me}]\text{Cl}$ % gef.	% ber.
B	50,8	3,30 ml 0,1n Lauge	0,650	1,00	7,03	7,09
N	100,3	12,90 ml 0,1n Säure	1,286	1,98	18,02	18,37
Cl	37,0	2,40 ml 0,1n AgNO_3	0,649	1,00	23,00	23,25
H^-	115,0	714 mm, 22°C 31 ml	1,349	2,06	1,35	1,33

Eigenschaften: Die in Chloroform lösliche Verbindung verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie die anderen Borazylammoniumchloride. Laugen wirken zersetzend auf das Produkt ein. Alkohol und Wasser lösen es. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

Ergebnis: N-Diäthyl-borazan und Methylammoniumchlorid reagieren in Chloroform unter Bildung von N-Diäthylborazyl-N-methylammoniumchlorid.

Versuch 82: Umsetzung von N-Dimethyl-borazan mit Ammoniumsulfat in Chloroform.

Es sollte untersucht werden, ob N-Dimethyl-borazan mit Ammoniumsulfat nach



reagiert.

Durchführung: 1,5 g N-Dimethyl-borazan (35 mMol) werden in einem 100 ml Rundkolben unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss mit 1,5 g Ammoniumsulfat (12,9 mMol) in Chloroform zum Sieden erhitzt. Nach 6 Stunden lässt man abkühlen und trennt das Unlösliche ab. Nach Einengen des Chloroforms bis zur Trockne wurde ein ätherlöslicher Rückstand (1,4 g) erhalten. Die qualitativen Analysen ergaben für den unlöslichen Niederschlag Ammonsulfat, für die in Chloroform lösliche Substanz N-Dimethyl-borazan, Schmelzpunkt 36°C.

Ergebnis: Ammoniumsulfat und N-Dimethyl-borazan reagieren in siedendem Chloroform nicht unter Bildung des betr. Borazylammoniumsulfates.

Versuch 83: Umsetzung von N-Di-n-propyl-borazen mit Ammoniumsulfat in Chloroform.

Die Umsetzung von Ammoniumsulfat mit N-Di-n-propyl-borazen zu N-Di-n-propylborazyl-ammoniumsulfat sollte in Chloroform nach



versucht werden.

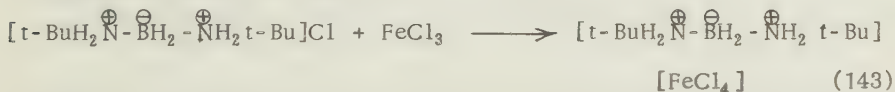
Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,0 g N-Di-n-propyl-borazen (8,9 mMol) mit 0,51 g Ammoniumsulfat (4,4 mMol) unter Rückflusskühlung zur Reaktion gebracht. Nach ca. 6 Stunden wird der Versuch unterbrochen und wie im Versuch 82 aufgearbeitet. Als Endprodukt wird eine in Chloroform lösliche und unlösliche Substanz erhalten.

Die qualitative Analyse und die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften ergaben, dass es sich um die Ausgangsverbindungen handelte.

Ergebnis: Ein N-Di-n-propylborazyl-ammoniumsulfat lässt sich aus N-Di-n-propyl-borazen und Ammoniumsulfat in Chloroform nicht darstellen.

Versuch 84: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-mono-t-butylammonium-tetrachloroferrat $[(t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}})_2\overset{\ominus}{\text{BH}}_2][\text{FeCl}_4]$, aus N-Mono-t-butylborazyl-mono-t-butylammoniumchlorid und Eisen(III)-chlorid.

Es sollte versucht werden, das Chloridanion des N-Mono-t-butylborazyl-mono-t-butylammoniumchlorids nach



mit FeCl_3 komplex zu binden.

Durchführung: In einem 100 ml Rundkolben werden 20 ml einer 0,1 molaren Eisen(III)-chloridlösung (2 mMol) zu einer Suspension von 330 mg N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid (1,7 mMol) in 10 ml Äther zugefügt. Hierbei geht das Borazylammoniumchlorid in Lösung. Die gelbe Lösung wird anschliessend im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und mit 25 ml absolutem Petroläther versetzt. Dabei fallen gelbe Nadeln des N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-tetrachloroferrats vom Schmelzpunkt 135°C aus.

Ausbeute: 500 mg = 82,5% der Theorie.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Mol- verh.	$[(t\text{-BuH}_2\text{N})^{\oplus}_2\text{BH}_2^{\ominus}][\text{FeCl}_4]$ % gef.	% ber.
B	103,6	2,90 ml 0, 1n Lauge	0,282	1,00	3,03	3,03
N	111,0	6,34 ml 0, 1n Säure	0,571	2,03	7,99	7,85
Cl	50,0	5,61 ml 0, 1n AgNO_3	1,122	3,97	39,79	39,76
Fe	86,0	2,50 ml 0, 1n Bromat	0,291	1,03	16,23	15,65

Eigenschaften: Die in Äther gut lösliche Substanz ist gelb gefärbt und löst sich gut in Wasser. In Petroläther und Benzol ist sie schwer löslich. Von Alkali wird die Substanz unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Ergebnis: Eisen(III)-chlorid und N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-chlorid reagieren in Äther zu N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-tetrachloroferrat(III).

Versuch 85: Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-tetrachloroalanat, $[(t\text{-BuH}_2\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_2^{\ominus}\text{-NH}_2^{\oplus}\text{-Bu})[\text{AlCl}_4]]$, aus N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid und Aluminium(III)-chlorid.

Analog vorstehendem Versuch sollte das Tetrachlor-alanat dargestellt werden.

Durchführung: Zu einer Suspension von 0,358 g N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid (1,84 mMol) in 10 ml Äther werden 35 ml einer 0,06molaren ätherischen Aluminium(III)-chloridlösung (2,1 mMol) zugetropft. Dabei geht das Borazylammoniumsalz in Lösung. Nach ungefähr 20 Minuten tritt eine Trübung auf. Es fallen allmählich farblose Kristalle aus. Nach Einengen im Vakuum kristallisierten 0,55 g (= 90% der Theorie) farbloser Spiesse aus. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°C.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Mol- verh.	$[(t\text{-BuH}_2\text{N})_2\text{BH}_2]^\oplus[\text{AlCl}_4]^\ominus$ % gef.	% ber.
B	119,2	3,56 ml 0,1n Lauge	0,298	1,00	3,23	3,30
N	95,7	5,83 ml 0,1n Säure	0,609	2,04	8,53	8,54
Cl	64,1	7,58 ml 0,1n AgNO ₃	1,182	3,99	41,93	43,26
Al	114,0	159,3 mg Oxinat	0,304	1,02	8,21	8,23

Eigenschaften: Die in Äther gut lösliche Substanz ist farblos und löst sich gut in Wasser. In Petroläther und Benzol ist sie schwer löslich. Von Alkali wird die Substanz unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Ergebnis: Aluminium (III)-chlorid und N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid reagieren in Äther zu N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammonium-tetrachloroalanat.

Versuch 86: Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat zu N-Mono-t-butyl-borazan, $t\text{-BH}_2\text{N}^\oplus\text{-BH}_3^\ominus$.

Durch Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-N-mono-t-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat in Äther sollte nach



N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumboranat dargestellt werden.

Durchführung: In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und Tropftrichter versehen ist, werden unter Feuchtigkeitsausschluss 1,50 g N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid (7,7 mMol) mit 9,63 ml einer 0,80molaren ätherischen LithiumboranatLösung zur Reaktion gebracht. Man saugt nach ungefähr 3 Stunden den ätherunlöslichen Niederschlag ab und engt die Ätherphase im Vakuum ein. Der Rückstand zeigte einen Schmelzpunkt von 96°C.

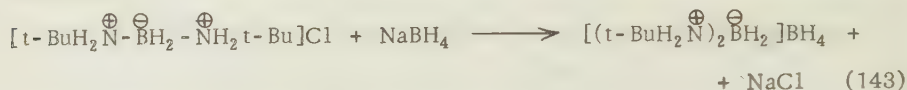
Ausbeute: 1,3 g = 96,8% der Theorie.

Durch qualitative Analyse und Mischschmelzpunktsbestimmung konnte die erhaltene Substanz als N-Mono-t-butyl-borazan identifiziert werden.

Ergebnis: Bei der Reaktion von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid mit Lithiumboranat entsteht N-Mono-t-butyl-borazan.

Versuch 87: Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid mit Natriumboranat in Chloroform zu N-Mono-t-butyl-borazan,
 $t\text{-BuH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{BH}}_3$.

Die Darstellung von N-Mono-t-butylborazyl-N-mono-t-butyl-ammoniumboranat sollte nach



aus N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid und Natriumboranat in Chloroform versucht werden.

Durchführung: 1,5 g N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid (7,7 mMol) werden in einem 100 ml Kolben unter Rückflusskühlung und Feuchtigkeitsausschluss mit 0,27 g Natriumboranat (7,7 mMol) in Chloroform zum Sieden erhitzt. Nach ca. 2 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer Glasfilternutsche G 4 vom Unlöslichen (NaCl) ab, zieht das Chloroform im Vakuum ab und erhält eine farblose Substanz vom Schmelzpunkt 95°C. Das Produkt ist halogenfrei und gut ätherlöslich. Durch Mischschmelzpunkt mit N-Mono-t-butyl-borazan konnte der Identitätsbeweis erbracht werden.

Ergebnis: Bei der Reaktion von Natriumboranat mit N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumchlorid in Chloroform entsteht N-Mono-t-butyl-borazan und Natriumchlorid.

Versuch 88: Umsetzung von N-Mono-t-butylborazyl-t-butyl-ammoniumchlorid mit Thalliumsulfat in Chloroform.

Es sollte versucht werden, N-Mono-t-butylborazyl-t-butylammoniumsulfat nach



darzustellen.

Durchführung: In der in Versuch 69 beschriebenen Anordnung werden 1,00 g N-Mono-t-butylborazyl-N-mono-t-butylammoniumchlorid (5,15 mMol) mit 1,3 g Thallium(I)-sulfat (2,58 mMol) in Chloroform umgesetzt. Nach 6stündigem Kochen unter Rückflusskühlung wurde die Reaktion abgebrochen. Das Chloroform-unlösliche wurde abfiltriert und die Chloroformlösung im Vakuum eingengt. Der unlösliche Niederschlag wog 1,3 g und erwies sich als das

eingesetzte Thallium(I)-sulfat. Das Borazylammoniumsalz wurde aus der CHCl_3 -Lösung isoliert; Ausbeute 980 mg.

Ergebnis: Thalliumsulfat reagiert mit N-Mono-t-butyl-borazyl-mono-t-butylammoniumchlorid nicht.

IX. Darstellung von N-Alkyl-borazenen

Versuch 89: Darstellung von N-Dimethyl-borazen durch Pyrolyse des N-Dimethyl-borazans.

Durchführung: Das aus ätherischer Lösung erhaltene N-Dimethyl-borazan wird in einem Bombenrohr (60 ml Inhalt) 3 Stunden auf 250°C erhitzt. Nach Abkühlen des Rohres erhält man nach Abblasen des Wasserstoffes eine feste Verbindung vom Schmelzpunkt $73,5^\circ$. Wir erhielten bei 1 g Einwaage (Borazan) eine Ausbeute von 0,9 (= 93,5% der Theorie) des gesuchten Borazens. Da unsere Verbindung mit der in der Literatur sowohl im Schmelzpunkt als auch in ihren Eigenschaften identisch war, wurde auf eine Analyse verzichtet (Lit. Smp. $73,5^\circ\text{C}$).

Molgewicht von N-Dimethyl-borazen, $\text{Me}_2\text{N}^{\oplus} \rightleftharpoons \text{BH}_2^{\ominus}$.

Lösungsmittel: 25 g Benzol.

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,470			
47,0	3,400	0,070	137,0	2,41
99,0	3,312	0,158	127,9	2,25
145,0	3,240	0,230	128,6	2,26

Ergebnis: Durch Pyrolyse des N-Dimethyl-borazans lässt sich N-Dimethyl-borazen darstellen.

Versuch 90: Darstellung von N-Diäthyl-borazen durch Pyrolyse des N-Diäthyl-borazans.

Durchführung: Das aus ätherischer Lösung erhaltene N-Diäthyl-borazan wird in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, in einer Heizhaube zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wird die Reaktion unterbrochen und das abgekühlte Reaktionsprodukt im Ölpumpenvakuum (4 mm) destilliert. Man erhält dabei 2 Fraktionen (Borazen und unveränd. Borazan). N-Diäthyl-borazen siedet bei $53-60^\circ\text{C}/4$ Torr und dimerisiert im Vorlagekolben zu schönen Kristallen vom Schmelzpunkt 46°C . Das N-Diäthyl-borazan siedet bei $84^\circ\text{C}/4$ Torr. Aus 50 mmol Diäthyl-borazan entstanden 3,20 g N-Diäthyl-borazen (= 80% der Theorie).

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Ät}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	74,2	8,47 ml 0,1n Lauge	0,114	1,00	12,35	12,61
N	88,5	10,11 ml 0,1n Säure	0,114	1,00	16,00	16,35

Molgewicht

Lösungsmittel: 25 g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,490			
28,3	3,455	0,035	165,0	1,94
80,3	3,390	0,100	163,8	1,93
100,5	3,371	0,119	173,3	2,04

Eigenschaften: Das N-Diäthyl-borazen löst sich gut in organischen Lösungsmitteln, nicht dagegen in Wasser. Gegenüber Säuren und Laugen ist es sehr resistent. Konzentrierte Schwefelsäure zerstört die Verbindung (unter gleichzeitiger Bildung von SO_2).

Ergebnis: Beim Erhitzen auf ca. 250°C spaltet N-Diäthyl-borazan unter Bildung des entsprechenden Borazens Wasserstoff ab.

Versuch 91: Darstellung von N-Di-n-propyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-n-propyl-borazans.

Durchführung: Die Pyrolyse wird analog Versuch 90 durchgeführt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes bleibt ein dimeres N-Di-n-propyl-borazen vom Schmelzpunkt 82°C im Destillationskolben zurück, während das N-Di-n-propyl-borazan bei $108-110^\circ\text{C}$ / 4 Torr abdestilliert. Nach Ausäthern des Rückstandes fällt das N-Di-n-propyl-borazen bei einem 50 mMol Ansatz in einer Ausbeute von 4,25 g (= 75% der Theorie) an.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	$\text{Pr}_2\text{N}^{\oplus}\text{BH}_2^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	151,4	12,92 ml 0,1n Lauge	0,853	1,00	9,23	9,57
N	135,1	11,8 ml 0,1n Säure	0,874	1,02	12,23	12,39

Molgewicht

Lösungsmittel: 25g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,750			
68,6	3,678	0,072	199,9	1,77
139,6	3,616	0,134	212,5	1,88
182,0	3,583	0,167	221,5	1,96

Eigenschaften: Das N-Di-n-propyl-borazen weist die gleichen Eigenschaften wie das N-Diäthyl-borazen auf.

Ergebnis: Beim Erhitzen auf ca. 250°C spaltet N-Di-n-propyl-borazan unter Bildung des entsprechenden Borazens Wasserstoff ab.

Versuch 92: Darstellung von N-Di-n-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-n-butyl-borazans.

Durchführung: Die Pyrolyse wurde in gleicher Weise wie in Versuch 90 durchgeführt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 35-40°C 3 Torr isoliert.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{Bu}_2\text{N}^{\oplus} \rightleftharpoons \text{BH}_2^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	126,7	8,5 ml 0,1n Lauge	0,671	1,00	7,26	7,51
N	126,7	8,6 ml 0,1n Säure	0,679	1,01	9,59	9,72

Molgewicht

Lösungsmittel: 25g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,480			
40,7	3,439	0,041	206,9	1,46
81,9	3,410	0,070	238,1	1,69

Eigenschaften: Das N-Di-n-butyl-borazen weist gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, von Wasser wird es dagegen nicht gelöst. Gegen Säuren und Laugen ist die Substanz resistent. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Borazen unter SO_2 -Bildung.

Ergebnis: Bei Erhitzen auf ca. 250°C spaltet N-Di-n-butyl-borazan unter Bildung des entsprechenden Borazens Wasserstoff ab.

Versuch 93: Darstellung von N-Di-i-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Di-i-butyl-borazans.

Durchführung: Die Pyrolyse wurde in gleicher Weise wie in Versuch 90 beschrieben durchgeführt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde eine Substanz vom Schmelzpunkt 24°C erhalten. Ihr Siedepunkt beträgt 50-53°C / 4 Torr.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	mMol 100 mg	Molver- hältnis	(i-Bu) ₂ N [⊕] ⇌BH ₂ [⊖] % gef.	% ber.
B	148,2	10,2 ml 0,1n Lauge	0,688	1,00	7,45	7,51
N	148,2	10,0 ml 0,1n Säure	0,674	0,99	9,45	9,72

Molgewicht

Lösungsmittel: 25 g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,610			
86,3	3,538	0,072	244,5	1,73
145,1	3,490	0,120	246,5	1,75

Eigenschaften: Das N-Di-i-butyl-borazen besitzt die gleichen Eigenschaften wie das N-Di-n-butyl-borazen.

Ergebnis: N-Di-n-butyl-borazan spaltet beim Erhitzen auf 250°C unter Bildung des entsprechenden Borazens Wasserstoff ab.

Versuch 94: Darstellung von N-Mono-t-butyl-borazen durch Pyrolyse des N-Mono-t-butyl-borazans.

Durchführung: In einem evakuierten Bombenrohr (120 ml Inhalt) werden 2 g N-Mono-t-butyl-borazan 4 Stunden auf 140-150°C erhitzt. Nach Abkühlen und Abblasen des Wasserstoffes wurde eine feste Verbindung erhalten, die durch Sublimation gereinigt wurde. Schmelzpunkt: 70-72°C. Die Ausbeute betrug 1,85 g = 96% der Theorie.

Analysenergebnis:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{t-BuHN} \rightleftharpoons \text{BH}_2^{\oplus} \text{BH}_2^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	148,3	16,6 ml 0,1n Lauge	0,111	1,00	12,14	12,61
N	148,3	17,0 ml 0,1n Säure	0,115	1,04	16,00	16,35

Molgewicht

Lösungsmittel: 25 g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,240			
46,0	3,182	0,058	161,8	1,91
90,5	3,138	0,102	180,6	2,13
110,5	3,118	0,122	184,2	2,17

Eigenschaften: Das N-Mono-t-butyl-borazen löst sich in organischen Lösungsmitteln, dagegen nicht in Wasser. Verdünnte Säuren und Laugen wirken nicht zersetzend auf die Verbindung.

Das IR-Spektrum zeigt deutlich die B-H-Frequenz eines Borazens. Wir verzichten daher auf eine Wasserstoffanalyse.

Ergebnis: Unter Wasserstoffabspaltung bildet sich bei der Pyrolyse des N-Mono-t-butyl-borazans das entsprechende Borazen.

Versuch 95: Darstellung von N-Monomethyl-borazen durch Pyrolyse des N-Monomethyl-borazans.

Durchführung: Die Pyrolyse erfolgt wie in Versuch 94 beschrieben. Man erhält aus einem 2 g Ansatz (Borazan) 1,9 g N-Monomethyl-borazen (= 96,5% der Theorie). Der Schmelzpunkt wurde bei 105-106°C beobachtet.

Analysenergebnisse:

Elem.	Einwaage mg	Messwerte	$\frac{\text{mMol}}{100 \text{ mg}}$	Molver- hältnis	$\text{MeHN} \rightleftharpoons \text{BH}_2^{\oplus} \text{BH}_2^{\ominus}$ % gef.	% ber.
B	120,5	27,3 ml 0,1n Lauge	0,227	1,00	24,51	25,22
N	120,5	27,6 ml 0,1n Säure	0,231	1,02	32,32	35,65

Molgewicht

Lösungsmittel: 25 g Benzol

Einwaage mg	T	ΔT	Molgewicht	i
	3,390			
51,0	3,350	0,040	262,1	6,13
89,0	3,319	0,071	249,9	5,82

Eigenschaften: Die Substanz besitzt die gleichen Eigenschaften wie das N-Mono-t-butyl-borazen.

Ergebnis: Bei der Pyrolyse von N-Monomethyl-borazan entsteht unter Wasserstoffabspaltung das N-Monomethyl-borazen.

X. Analysenmethoden

1. Bor:

~150 mg Substanz werden in einer Destillationsapparatur durch einen Tropftrichter mit 50 ml Methanol und anschliessend mit ca. 3 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt sofort und fängt das übergehende Gemisch von Borester und Methanol unter Wasser auf. Man destilliert so lange, bis fast nur mehr Schwefelsäure im Kolben ist. Dann entfernt man die Vorlage soweit, dass die Flüssigkeit nicht zurückgesaugt wird und lässt erkalten. Wenn dies geschehen ist, gibt man durch den Tropftrichter 10 ml Methanol langsam hinzu und destilliert nochmals ab, bis im Kolben weisse Nebel von SO_3 entstehen. Diese zweite Destillation soll den restlosen Umsatz des Bors gewährleisten und zugleich die Apparatur spülen, man fängt diese Fraktion also nicht mehr unter der bereits in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit auf, sondern lässt sie eintropfen. Die N-Alkyl-borazyl-alkylammoniumsalze werden vor der Destillation mit methanolischer Natronlauge aufgeschlossen, desgleichen die N-Trialkyl-B-monohalogen-borazane.

Dann wird mit verdünnter Natronlauge gegen Bromthymolblau bis zur beginnenden Blaufärbung neutralisiert, Mannit zugesetzt und wieder bis zur gleichen Färbung mit 0,1n NaOH titriert.

$$\% B = \frac{\text{ml } 0,1n \text{ NaOH} \cdot 10,82 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

2. Stickstoff:

Der Rückstand der Boresterdestillation wird, falls es sich um ein mit Wasserdampf schwer flüchtiges Amin handelt, mit Selenreaktionsgemisch nach KJELDAHL

aufgeschlossen, ansonsten jedoch direkt der KJELDAHL-Destillation unterworfen. Das Destillat fängt man unter einer bestimmten Menge vorgelegter Salzsäure auf. Überschüssige Salzsäure wird mit 0,1n NaOH zurücktitriert.

$$\% \text{ N} = \frac{\text{ml } 0,1\text{n HCl} \cdot 14,0 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

Als Indikator wird Methylorange verwendet.

3. Hydridwasserstoff:

Etwa 70 mg Substanz werden durch Hinzutropfen von halbkonzentrierter Salzsäure (bekannte Anzahl von ml) in einem abgeschlossenen Gefäß zersetzt und der entstandene Wasserstoff in einer angeschlossenen Bunte-Bürette gemessen. Nach Temperatúrausgleich liest man das Volumen (abzügl. ml HCl) ab.

$$\% \text{ H}' = \frac{\text{mm Druck} \cdot 273 \cdot \text{ml Vol} \cdot 100}{760 \cdot (273 + T) \cdot 22,4 \cdot \text{mg Einwaage}}$$

4. Halogenid:

Die für einen Verbrauch von etwa 10 ml 0,1n AgNO_3 berechnete Menge Substanz wird, um reduzierend wirkenden Hydridwasserstoff zu zerstören, mit verdünnter Natronlauge aufgekocht. Man kühlt ab, säuert mit halbkonzentrierter HNO_3 an und gibt so lange 0,1n AgNO_3 -Lösung hinzu, bis der Niederschlag auszuflocken beginnt. Die Rücktitration mit 0,1n NH_4SCN geschieht nun nach VOLHARD unter Zugabe von Fe^{+3} und Nitrobenzol bis zur beginnenden Rotfärbung.

$$\% \text{ Cl} = \frac{\text{ml } 0,1\text{n AgNO}_3 \cdot 35,5 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}$$

5. Titan:

Die etwa 50 mg Ti enthaltende Substanz wird in Salzsäure gelöst und auf etwa 100 ml verdünnt, wobei der Gehalt an Salzsäure $\sim 10 \text{ Vol}\%$ der konzentrierten Säure betragen soll. Zu der kalten Lösung gibt man langsam unter Rühren 20 ml 6proz. Cupferron-Lösung. Der Niederschlag ballt sich bald zusammen und kann sofort filtriert werden. Man wäscht mit Salzsäure (1 : 9) und verglüht zu TiO_2 .

6. Zirkon:

Man löst die Substanz in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniak das Oxydhydrat, welches man nach einigem Stehen filtriert, verascht, glüht und als ZrO_2 wägt.

7. Niob:

Etwa 100 mg Substanz werden in 50 ml Wasser mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit H_2O_2 aufgeköcht, neutralisiert, wieder mit etwas Schwefelsäure angesäuert und mit Na_2SO_3 versetzt, wobei farblose Niobsäure ausfällt, die filtriert, verascht, geglüht und als Nb_2O_5 gewogen wird.

8. Chrom:

Die Chrom enthaltende Substanz wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Es wird wie beim Zr weiterbehandelt und als Cr_2O_3 zur Wägung gebracht.

9. Wolfram:

Etwa 100 mg Substanz werden in Natronlauge gegeben und so lange mit H_2O_2 gekocht, bis sich alles klar und farblos gelöst hat. Wenn nötig wird nun filtriert, geglüht und als WO_3 ausgewogen.

10. Eisen:

Die Bestimmung des Eisens wird in der üblichen Weise durch Titration mit 0,1n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung durchgeführt. Zur vorherigen Reduktion zu $\text{Fe}(\text{II})$ siehe H. LUX, Quant. anorg. Analyse, S. 97.

11. Vanadin:

Die Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und so lange mit Ammoniumpersulfat gekocht, bis die Lösung gelb wird (V_2O_5). Dann reduziert man mit SO_2 und verkocht den Überschuss. Die so erhaltene V^{+4} -Lösung wird heiss mit 0,1n KMnO_4 -Lösung titriert.

12. Kupfer:

Die zu bestimmende Substanz wird in Salpetersäure gelöst und diese anschliessend mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Es wird mit Wasser verdünnt und das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse

I. N-Alkyl-borazane

1. Aus Lithiumboranat und Alkylammoniumchloriden wurde eine Reihe von N-Alkyl-borazanen, $R_3\text{-}_n\text{H}_n\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$, nach



dargestellt. Das N-Di-t-butyl-borazan wurde direkt aus Diboran und dem wasserfreien Amin gemäss der Gleichung



gewonnen.

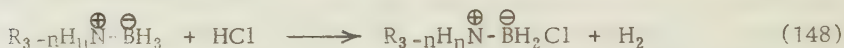
2. Die N-Alkyl-borazane des Typus' $R_3\text{-}_n\text{H}_n\text{N}^{\oplus}\text{-BH}_3^{\ominus}$ sind bei Raumtemperatur stabile, kristalline oder flüssige Verbindungen (mit Ausnahme des n-Butyl-derivats, das sich bei dieser Temperatur schon zersetzt). Oberhalb des Schmelzpunktes zersetzen sich die N-Monoalkyl-borazane unter Wasserstoffabspaltung, während sich die N-Dialkyl- und N-Trialkyl-Derivate im Vakuum destillieren oder sublimieren lassen. Von Wasser werden die Verbindungen nicht hydrolysiert, jedoch tritt mit Alkohol und Säuren bei den N-Monoalkyl-borazanen sehr rasch, bei den N-Di- und N-Trialkylverbindungen erst mit konzentrierten Säuren Zersetzung unter Wasserstoffbildung ein.
3. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung zeigen die N-Mono- und N-Dialkylderivate eine mit der Konzentration steigende Assoziation, wobei bei den ersteren das doppelte und bei den letzteren das etwa eineinhalbfache Formelgewicht gefunden wird. Die N-Trialkyl-borazane liegen in der Lösung monomer vor. Die Assoziation wird den hohen Dipolmomenten der Verbindungen zugeschrieben, da sie sich in polaren Lösungsmitteln monomer lösen.
4. Durch Dipolmessungen konnten wir eine Abnahme der Dipolmomente mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes oder zunehmender Substitution des Amins feststellen. Die Annahme, dass die Assoziation der N-Alkyl-borazane auf Dipolkräften beruht, wurde mit den hohen Dipolmomenten (4,5 - 5,2 Debye) bestätigt. Da wir beim N-Trimethyl-borazan ein monomeres Molgewicht trotz des grossen Dipolmomentes fanden, also keine Dimerisation, können wir dieses Verhalten nur auf sterische Einflüsse zurückführen.
5. Dieser sterische Effekt wurde bei den Untersuchungen der Chinonreduktion noch viel deutlicher. Hierbei beobachteten wir, dass, mit Ausnahme des

N-Äthyl-borazans, alle anderen N-Alkyl-borazane nur 2 Moleküle Chinon in inertem Lösungsmittel reduzieren. N-Trimethyl-borazan hydriert Chinon nicht mehr.

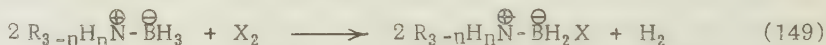
6. Durch Totalanalyse des Zwischenproduktes bei der Benzoylchloridreduktion sowie durch die Isolierung des Endproduktes konnten wir unter Zuhilfenahme der synthetischen Verbindungen den Reaktionsmechanismus dieser Hydrierung festlegen. Ferner konnten wir die Identität der synthetischen Produkte mit den in den Versuchen angefallenen Verbindungen mittels IR-Spektren und Analysen zeigen.

II. N-Alkyl-B-monohalogen-borazane

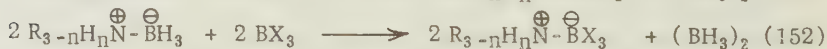
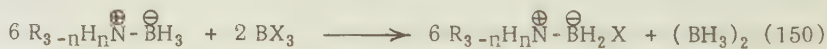
1. Die N-Alkyl-B-monochlor-borazane konnten aus den N-Alkyl-borazanen und Chlorwasserstoff nach



gewonnen werden. Durch Einwirkung von Brom und Jod wurden die B-Monobrom- und -jodderivate gemäss der Gleichung



dargestellt und der Reaktionsverlauf dieser Reaktion geklärt. Ferner führte die Reaktion von Borhalogeniden mit Borazanen zu B-Mono-, -Di- und -Trihalogenverbindungen:



Ein B-Monofluor-borazan lässt sich nach diesen Verfahren nicht darstellen.

2. Die B-Monohalogen-borazane des Typus $R_3-NH_2\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{B}H_2X$ sind bei Raumtemperatur kristalline Verbindungen, mit Ausnahme der Brom- und Jodderivate des N-Methyl- und N-Dimethyl-borazans. Sie zeigen gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Diese Substanzen sind, im Gegensatz zu den N-Alkyl-borazanen, sehr hydrolyseempfindlich. Nur die N-Trialkyl-B-monohalogen-borazane werden erst bei Siedetemperatur von Wasser zersetzt. Alkohol und Säuren sowie Laugen hydrolysieren die Halogen-borazane.

3. Ebenso wie bei den N-Alkyl-borazanen steigt das Molekulargewicht der N-Mono-t-butyl-B-monochlor-borazane mit zunehmender Konzentration in Benzol an, während die N-Trialkylverbindungen monomer vorliegen. Bei den

Dipolmessungen ergab sich jedoch für beide Verbindungen das gleiche Dipolmoment, so dass wir auch hier wieder sterische Effekte vorfinden, die einer Assoziation entgegenwirken.

4. Die Borazylhalogenide - so können die B-Halogen-borazane auch bezeichnet werden - reagieren ebenso wie die Alkylhalogenide mit Aminen nach



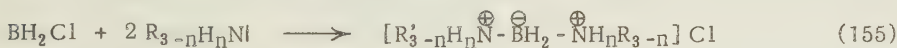
zu "Borazylammonium"-salzen. Eine Ausnahme bilden N-Trimethyl- und N-Triäthyl-B-monohalogen-borazan.

III. Borazylammoniumhalogenide

1. Die Borazylammoniumsalze lassen sich, wie eben erwähnt, aus Borazylhalogeniden und Aminen nach

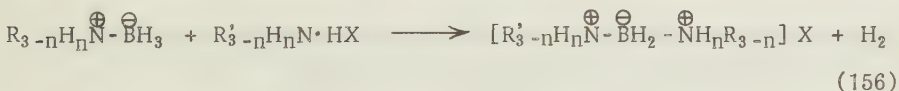


darstellen, wobei das Amin, das bereits im Borazylrest vorhanden ist, oder ein anderes zugesetzt werden kann. Auf diese Weise kann man verschiedene Borazylammoniumsalze darstellen. Ebenso führt die Reaktion von Monochlorboran, BH_2Cl , mit Aminen im Sinne der Formulierung



zu den Borazyl-ammoniumsalzen.

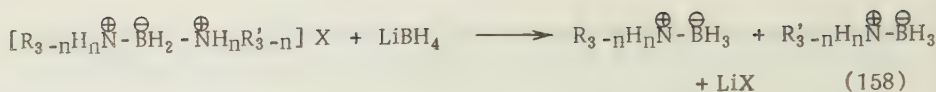
Die Umsetzung von Borazanen und Borazenen mit Alkylammoniumhalogeniden führt nach den Gleichungen



gleichfalls zu den Borazylammoniumhalogeniden.

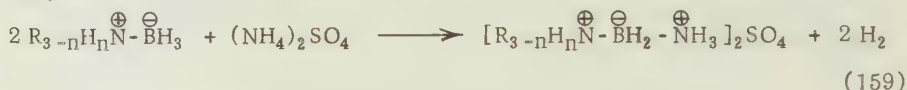
2. Die Borazylammoniumsalze sind bei Raumtemperatur kristalline Verbindungen, die in inerten Lösungsmitteln unlöslich (mit Ausnahme von Chloroform) und in Wasser klar löslich sind. Alkohole und verdünnte Säuren wirken nicht zersetzend auf die Borazylammoniumsalze ein. Alkalilösungen hydrolysieren die Verbindungen unter Wasserstoffentwicklung.

3. Lithiumboranat und Borazylammoniumsalze bilden nicht - wie zu erwarten wäre - Borazylammonium-boranate, sondern reagieren nach



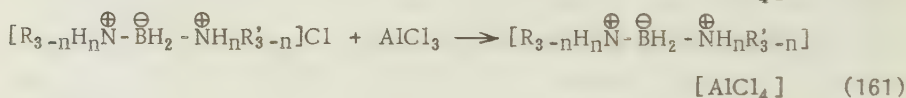
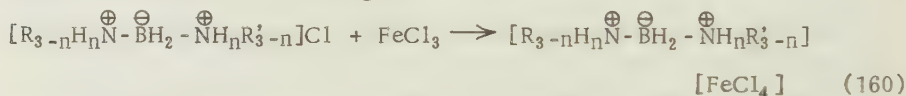
zu den entsprechenden Borazanen.

4. Mit Thallium(I)-sulfat lässt sich das Halogen der Borazylammoniumhalogenide nicht ablösen und dadurch auch kein Borazylammoniumsulfat gewinnen, das sich auch nicht nach



aus Ammoniumsulfat und N-Alkyl-borazan darstellen lässt.

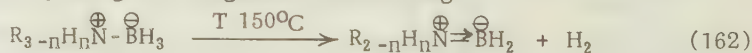
5. Durch die Umsetzung von Komplexbildnern, wie $FeCl_3$ und $AlCl_3$, konnten wir den Beweis für die ionogene Natur des Halogenatoms im Borazylammoniumsalz im Sinne der Gleichungen



erbringen.

IV. N-Alkyl-borazene

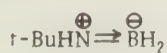
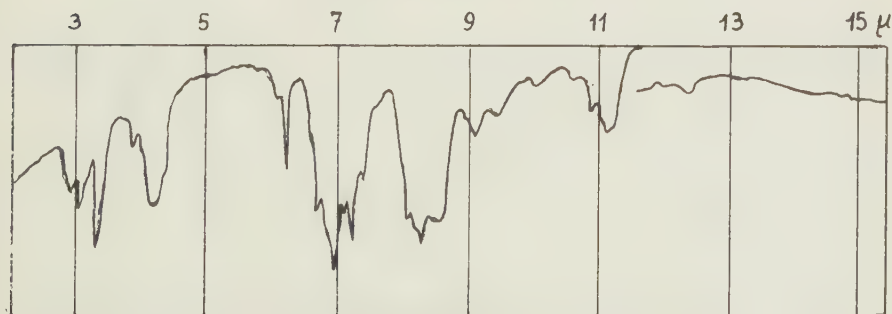
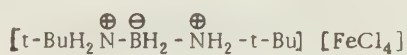
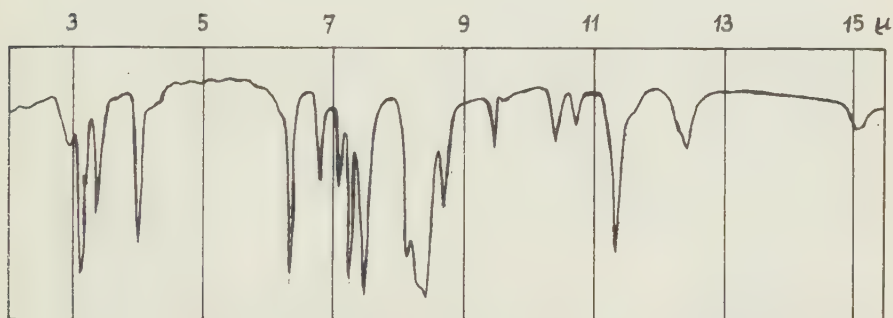
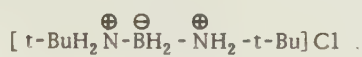
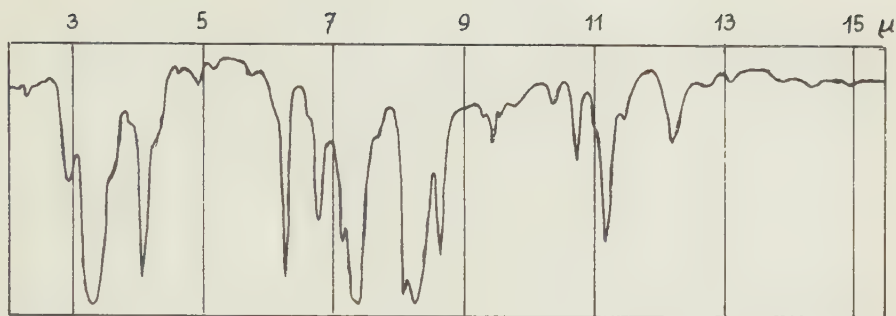
1. Durch thermische Zersetzung entstehen aus den N-Alkyl-borazanen unter Wasserstoffabspaltung nach folgender Formulierung



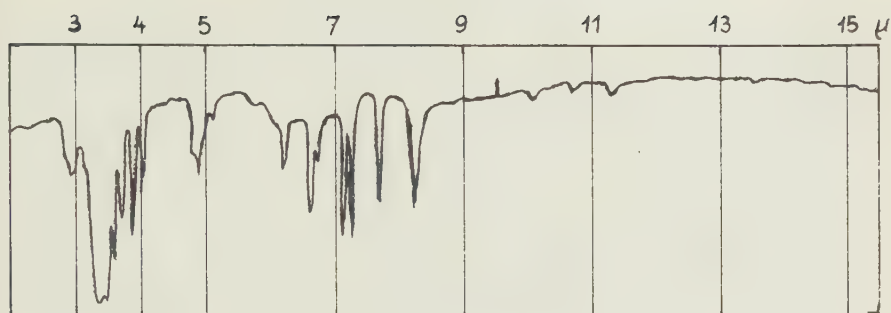
(n 3 bzw. 2)

N-Alkyl-borazene.

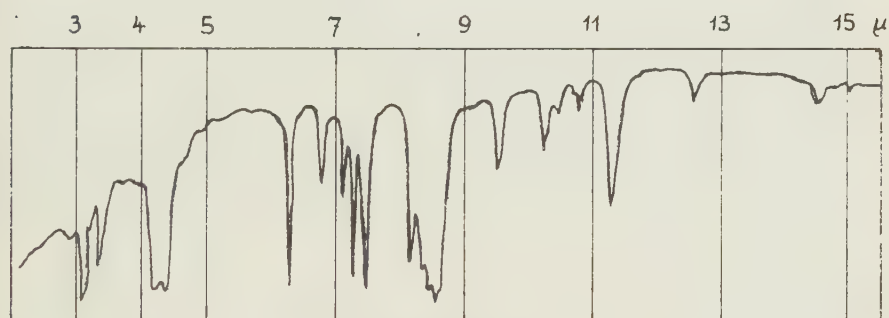
2. Die kristallinen Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil und lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser. Eine Hydrolyse tritt erst bei $100^\circ C$ im geschlossenen System in Gegenwart von Säure ein. Im Alkohol ist keine Zersetzung zu beobachten. In Benzol finden wir für die Verbindungen etwa das doppelte Molekulargewicht, was den Literaturangaben entspricht.



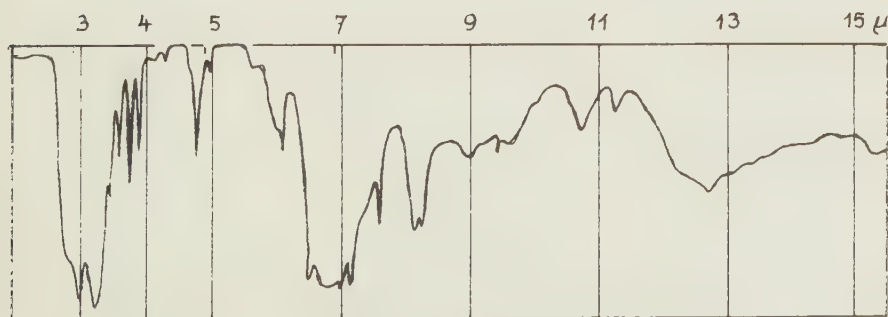




$t\text{-BuH}_2\text{N}\cdot\text{HCl}$



$t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{-BH}_3^-$



$t\text{-BuH}_2\text{N}^+\text{-BH}_2\text{Cl}^-$



V. Vergleich der IR-Spektren

Die Lage der B-H-Valenzschwingungsfrequenz im IR-Spektrum kann, wie die qualitative Auswertung ergab, nicht in allen Fällen zur eindeutigen Charakterisierung eines Borazantyps herangezogen werden. Wegen der leichten Deformierbarkeit des Hydridanions sollten sich jedoch Änderungen der Ladungsverteilung in Borazenen in einer Änderung der Lage der B-H-Bande kundtun. Dies ist im allgemeinen auch der Fall. So verschiebt sich die Lage der B-H-Bande bei der Einführung eines Halogenatoms an das Boratom zu höheren Frequenzen, was, wie zu erwarten, für einen kürzeren B-H-Bindungsabstand in den N-Alkyl-B-mono-halogen-borazanen im Vergleich zu den N-Alkyl-borazanen spricht.

Die Lage der B-H-Frequenzen bei den N-Alkyl-borazenen und den Borazylammoniumsalzen ist nahezu identisch, was auf die grosse strukturelle Ähnlichkeit dieser Verbindungstypen zurückgeführt werden kann. Insgesamt kann man jedoch sagen, dass man aus der Lage, Zahl und Intensität der B-H-Valenzschwingungen und der Lage der B-H-Deformationsschwingung mit einiger Sicherheit eine unbekannte Verbindung auf Grund ihres IR-Spektrums einem der untersuchten Verbindungstypen (N-Alkyl-borazan, N-Alkyl-B-monohalogen-borazan, N-Alkyl-borazen, N-Alkyl-borazylammonium-halogenide) zuordnen kann.

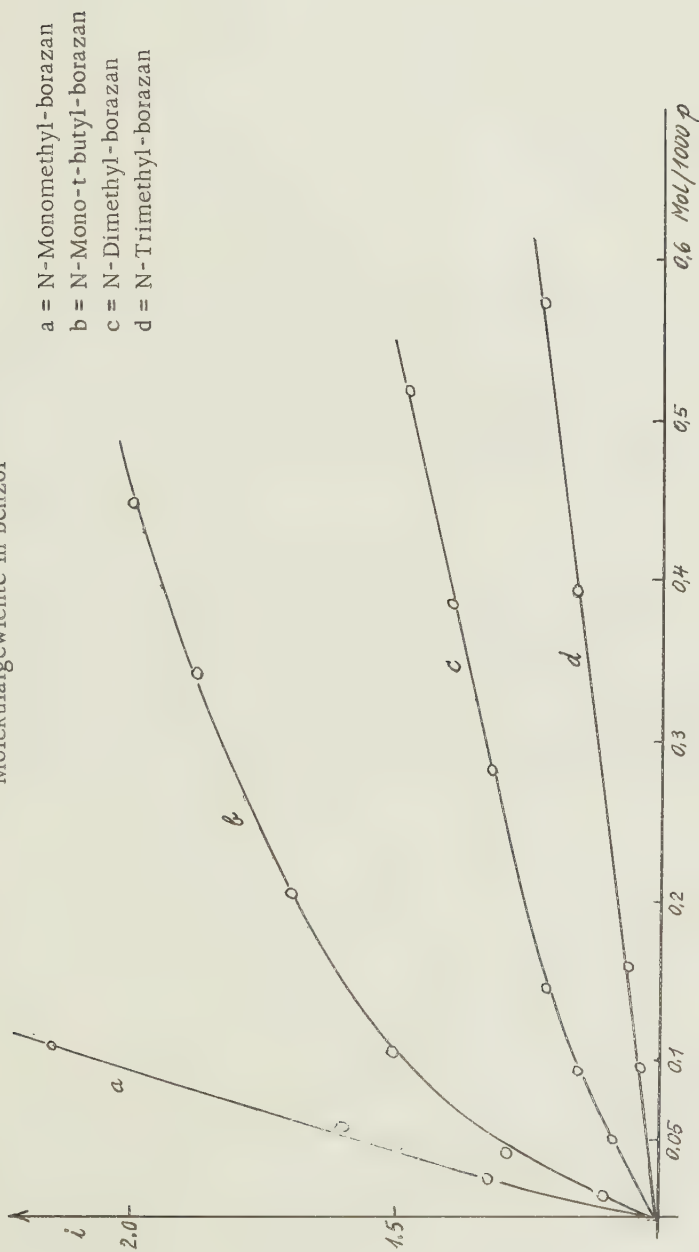
E. LITERATURVERZEICHNIS

1. E. E. Ashby Journ.Am.Chem.Soc. 81, 4791 (1959).
2. H. Beyer Diplomarbeit Univ. München
3. G. Briegleb, Z.f.Elektrochemie 54, 249 (1954).
J. Czekalla
4. H. C. Brown, Journ.Am.Chem.Soc. 66, 435 (1944).
H. Bartolomy
M. D. Taylor
5. A. B. Burg Journ.Am.Chem.Soc. 65, 1838 (1943).
A. A. Green
- J. R. Bright Journ.Am.Chem.Soc. 65, 735 (1943).
 W. C. Fernelius
6. A. B. Burg Journ.Am.Chem.Soc. 71, 3451 (1949).
 C. L. Randolph
7. P. Debye Phys.Zeitschr. 13, 97 (1912).
8. E. Franckland Liebig's Ann. 124, 129 (1862)
9. N. Gaylord Reduction with Complex 101 ff
 Metal Hydrids, Inter-
 science Publication Inc. 1956
10. L. Hartskorn Proc.Roy.Soc. Ser. A 123, 664 (1929).
 B. A. Oliver
 R. Mecke Angew.Chemie 66, 75 (1954).
 K. Rosszog
11. G. Hedestrand Zeit.Phys.Chem. 2, 428 (1929).
12. R. Hönigschmid pers. Rücksprache
13. W. V. Hough Journ.Am.Chem.Soc. 77, 864 (1955).
 G. W. Schaeffer
 M. Dzurus
 A. C. Stewart
14. R. Köster Angew.Chemie 70, 94 (1958).
15. R. Köster Angew.Chemie 69, 94 (1957).
16. R. Köster Angew.Chemie 64, 684 (1957).
17. R. Köster Angew.Chemie 71, 520 (1959).
18. G. Kortüm Z.f.Elektrochemie 57, 75 (1953).
 H. Walz
19. R. J. W. Le Fèvre Trans Faraday Soc. 43, 374 (1947).
 P. Russell
20. R. Mecke Z.f.Elektrochemie 52, 269 (1948).
 R. Schupp
21. H. Nöth unveröffentlicht
22. R. W. Parry Journ.Am.Chem.Soc. 80, 1 (1958).
 S. G. Shore

23. R. W. Parry Journ.Am.Chem.Soc. 80, 24 (1958).
C. Kodama
B. Schultz
24. B. Price Journ.chem.Phys. 61, 1222 (1957).
R. J. Galiano
25. G. W. Schaeffer Journ.Am.Chem.Soc. 71, 2143 (1949).
E. R. Anderson
26. G. W. Schaeffer Journ.Am.Chem.Soc. 71, 2150 (1949).
E. R. Anderson
27. H. J. Schlesinger Journ.Am.Chem.Soc. 60, 1296 (1938).
D. M. Ritter
28. H. J. Schlesinger Journ.Am.Chem.Soc. 61, 1078 (1939).
N. W. Flodin
A. B. Burg
29. A. Schmidpeter Dissertation Univ. München
30. D. Seyferth Journ.Inorg.Nucl.Chem. 7, 152 (1958).
31. S. G. Shore Journ.Am.Chem.Soc. 80, 8 (1958).
R. W. Parry
32. K. Slevogt Wissenschaftl.-Techn.-
Werkstätten, Weilheim/Obb.
33. A. Stock Berichte 59, 2210 (1926)
E. Pohland
34. R. C. Taylor Journ.Am.Chem.Soc. 80, 27 (1958)
D. R. Schulz
A. R. Emery
35. J. R. Weaver Journ.chem.Phys. 29, 1 (1958).
S. G. Shore
R. W. Parry
36. E. Weiss Z.anorg.allg.Chem. 287, 223 (1956).
37. E. Wiberg Naturwissenschaften 35, 182 (1948).
38. E. Wiberg Z.anorg.allg.Chem. 256, 177 (1948).
K. Hertwig
A. Boltz
39. E. Wiberg Z.anorg.allg.Chem. 256, 285 (1948).
A. Boltz
P. Puchheit
A. B. Burg
C. L. Randolph



Molekulargewichte in Benzol





Lebenslauf

Am 10. August 1932 wurde ich, Hasso Beyer, als Sohn des Med. Rats Dr. Eduard Beyer und seiner Frau Anna, geborene Lohsau, in Neustadt O/S geboren. Meine Jugendzeit verbrachte ich in Cosel O/S, wo ich auch die Volksschule und die beiden ersten Klassen der Oberschule besuchte. Infolge der Kriegsergebnisse mussten meine Eltern im Januar 1945 die Heimat verlassen. Auf der Flucht gelangten wir nach Viechtach im Bayrischen Wald. Von dort aus besuchte ich die Oberrealschule in Cham, an der ich am 17. Juli 1952 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich dann das Chemiestudium an der Universität in Münster Westfalen. Die darauffolgenden Semester verbrachte ich an der Hochschule in Regensburg, wo ich am 15. November 1955 die Diplomchemiker-Vorprüfung ablegte. Zum Wintersemester 1956/57 immatrikulierte ich mich an der Universität in München. Am 17. Juni 1957 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Vom 1. Dezember 1957 bis 31. Mai 1958 führte ich die Diplomarbeit und anschliessend bis 30. April 1960 die vorliegende Arbeit durch.

Abstract

The following abstract is a summary of the report of the Committee on the Study of the History of the Negro in the United States, which was organized in 1915. The committee was composed of representatives of the Negro community and of the white community, and its purpose was to investigate the history of the Negro in the United States, and to report on the results of its investigations. The committee has held numerous public hearings, and has received many suggestions and criticisms. It has also conducted extensive research, and has prepared a report on the results of its investigations. The report is divided into two parts: the first part is a general statement of the facts of the history of the Negro in the United States, and the second part is a statement of the committee's conclusions and recommendations.

The committee's conclusions and recommendations are as follows: (1) The Negro has made many contributions to the history of the United States, and his contributions should be recognized and appreciated. (2) The Negro has suffered many hardships and injustices, and these should be remedied. (3) The Negro should be encouraged to develop his own resources and to improve his own condition. (4) The white community should be encouraged to recognize the contributions of the Negro and to treat him with fairness and justice. (5) The government should be encouraged to take steps to improve the condition of the Negro.

